

KONTROLLÜ HİDROJEN ÜRETİMİ

LEVENT NURALIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİSAN 2008

ANKARA

Levent NURALIN tarafından hazırlanan KONTROLLÜ HİDROJEN ÜRETİMİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Ufuk Gündüz ZAFER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Ayla ÇALIMLI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Doç. Dr. Atilla BIYIKOĞLU

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih : 29 / 04 / 2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Levent NURALIN

KONTROLLÜ HİDROJEN ÜRETİMİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Levent NURALIN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2008

ÖZET

Hidrojen üretimi farklı kullanım olanakları ve avantajları nedeni ile günümüzde yalnız üretimin gerçekleşmesi değil bu üretime ait kapasite, yüksek saflık ve düşük maliyet taleplerinin yükseldiği bir süreç içerisinde. Bu çalışmada termokimyasal metot ile yüksek saflıkta hidrojen üretimi hedeflenmiştir. Suyun termokimyasal ayrışması işlemi prosesi için çalışmamızda Çinko metali kullanılmıştır. 425 °C, 450 °C, 475 °C ve 500 °C sıcaklıklardaki reaktör içerisinde eriyik halde bulunan Çinko içerisinden suyun geçirilmesi ile yüksek saflıkta hidrojen elde edilmiştir. Hidrojen içerisindeki su buharının tutulması sonrası GC cihazı ile yapılan gaz içeriği analizleri ile % 100 saflıkta hidrojen elde edildiği gözlenmiştir. Ayrıca Helyum taşıyıcı gazı ile sisteme su buharı enjeksiyon ile Hidrojen elde edilmesi çalışmaları yapılmıştır. Farklı giriş suyu ve su buharı debilerine göre kontrollü hidrojen gazı üretim akışlarına ait veriler elde edilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.038
Anahtar Kelimeler : Hidrojen üretimi, Çinko, Suyun ayrışması, Enerji
Sayfa Adedi : 110
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

CONTROLLED HYDROGEN PRODUCTION**(M.Sc.Thesis)****Levent NURALIN****GAZI UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****APRIL 2008****ABSTRACT**

Hydrogen has wide range of usage and advantages in energy area. Not only realization of production but also assurance of high capacity, high purity and low production cost in hydrogen production processes is required with increasing demand. The aim of this study is to produce high purity hydrogen by thermochemical method. Zinc was used for thermochemical water splitting reaction process. High purity hydrogen has been produced by water passing through the melted zinc in the reactor at temperatures of 425 °C, 450 °C, 475 °C and 500 °C. After capturing water vapour from hydrogen stream, gas analysis has been made by gas chromatography and 100 % hydrogen gas has been obtained. Besides, water injection as vapor has been also studied with carrier helium gas to produce hydrogen in the same system. Results have been obtained and analyzed for different hydrogen production rates according to controlled water and water vapour feed flow rates.

Science Code : 912.1.038
Key Words : Hydrogen production, Zinc, water splitting, Energy
Page Number : 110
Adviser : Prof. Dr. B. Zühtü UYSAL

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmam boyunca yardım ve katkılarını esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a en derin saygılarımla teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Murat DOĞAN'a, Arş. Gör. İlknur KAYACAN'a ve Arş. Gör. Derya ÖNCEL'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarımda kullandığım reaktörün imalatı konusunda samimi yardımlarını esirgemeyen Rüştü ÜZÜMCÜ beye ve desteklerini sürekli hissettiğim ailem ile eşim Fatma NURALIN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidrojen	1
1.2. Çinko.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER	9
2.1. Yakıt Olarak Hidrojen	9
2.2. Hidrojenin Kullanım Alanları	9
2.3. Çinko İle Termokimyasal Hidrojen Üretimi.....	9
3. GÜNÜMÜZDE ENDÜSTRİYEL HİDROJEN ÜRETİM METOTLARI	11
3.1. Hidrokarbon Bazlı Üretim Yöntemleri	12
3.1.1. Buhar - metan yapılandırması ile hidrojen üretimi	12
3.1.2. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ile hidrojen üretimi.....	13
3.1.3. Metan – karbondioksit yapılandırması.....	14
3.2. Hidrokarbon Bazlı Olmayan Hidrojen Üretim Metotları.....	14
3.2.1. Amonyakın katalitik ayrıştırılması ile hidrojen üretimi.....	14

Sayfa

3.2.2. Biyolojik yöntem ile hidrojen üretimi.....	16
3.2.3. Fotoelektro kimyasal hidrojen üretimi.....	16
3.2.4. Elektrolizi ile hidrojen üretimi.....	16
3.2.5. Suyun termokimyasal ayrışması ile hidrojen üretimi	23
3.3. Birleştirilmiş Metotlar Oluşturarak Hidrojen Üretimi.....	24
3.3.1. Ototermal yapılandırma	24
3.3.2. Buhar metan reformingi ve genel elektroliz prosesleri.....	25
3.3.3. Buhar metan reformingi ve geliştirilmiş elektroliz prosesleri	25
3.3.4. Buhar metan reformingi ve termokimyasal su ayrımı	25
4. ALTERNATİF HİDROJEN ÜRETİM METOTLARINDA LİTERATÜR.....	27
4.1. Membran Reaktör Kullanımı İle Hidrojen Üretimi	27
4.2. Suyun Fotoelektrolizi Ve Fotokatalizi İle Hidrojen Üretimi	27
4.3. Metanın Sentez Gazına Katalitik Seçici Oksidasyon.....	28
4.4. Katı Oksit Yakıt Hücreleri İle Hidrojen Üretimi.....	28
4.5. Güneş Enerjisi, CO ₂ Ve Ca(OH) ₂ – CaCO ₃ Döngüsü İle Üretim.....	28
4.6. İyot- Sülfür Termokimyasal Su Ayrışma Yöntemi İle Hidrojen Üretimi.....	31
4.7. Çinko Tozu Ve Su Buharı İle Hidrojen Üretimi.....	33
4.8. Modüler Helyum Reaktörde Hidrojen Üretimi.....	37
4.9. Sezyum Oksit İle Hidrojen Üretimi	39
5. HİDROJEN DEPOLAMA UYGULAMALARI.....	43
5.1. Hidrojen Depolama Yöntemleri.....	43
5.1.1. Sıvı olarak tanklarda depolama.....	44
5.1.2. Gaz olarak tanklarda depolama.....	44

	Sayfa
5.1.3. Metal hidrürler şeklinde depolama	45
5.1.4. Sodyum alanatlarda depolama	47
5.1.5. Sodyum bor hidrür esaslı depolama.....	48
5.1.6. Nanotüplerde depolama	48
6. MATERYAL VE METOT	49
6.1. Termokimyasal Yöntem ile Hidrojen Üretiminde Materyal Seçimi.....	49
6.2. Reaktör Seçimi.....	50
6.3. Deneysel Sistem Karakterizasyonu.....	51
6.3.1. Çinkonun su ile oksidasyonu sonucu hidrojen üretimi sistem tasarımı	51
6.3.2. Helyum taşıyıcılığında su buharı ve çinko ile hidrojen üretimi sistem tasarımı	56
7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	59
7.1. Sıcaklık ve Akış Hızı Kontrollü Deneyleler.....	59
7.1.1. Hidrojen üretimi 425 0C de su-çinko reaksiyonu	60
7.1.2. Hidrojen üretimi 450 0C de su-çinko reaksiyonu	64
7.1.3. Hidrojen üretimi 475 0C de su-çinko reaksiyonu	66
7.1.4. Hidrojen üretimi 500 0C de su-çinko reaksiyonu	69
7.1.5. Hidrojen üretimi 425, 450, 475 ve 500 0C deki Su-Çinko reaksiyonları.....	73
7.1.6. Helyum eşliğinde çinkonun su buharı oksidasyonu ile hidrojen üretimi	74
7.2. Çinkonun Su ile Oksidasyonunda Saf Su Debinin Hidrojen Üretimine Etkisi	81
7.3. Çinkonun Su ile Oksidasyonunda Sıcaklığın Hidrojen Üretimine Etkisi.....	81

Sayfa

7.4. Su Beslemesi Sonucu Üretilen Hidrojenin Safsızlık ve GC Analiz Sonuçları	82
7.5. Helyum Eşliğinde Su Buharı Çinko Reaksiyonunda Helyum Debisinin Etkisi	82
7.6. Helyum Eşliğinde Su Buharı Çinko Reaksiyonunda Sıcaklığın Etkisi	83
7.7. Helyum ile Su Buharı Beslemesinde Ürünün GC Analiz Sonuçları.....	83
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	85
8.1. Sonuçlar	85
8.2. Öneriler	85
KAYNAKLAR	87
EKLER.....	89
EK -1. Bazı Yakıtların Tutuşma Davranışları.....	90
EK -2. Çinko Elementine Ait Erime ve Kaynama Davranışı	91
EK -3. Örnek Reaktör Hesaplamaları	92
EK -4. Hidrojen Üretim Metotları Enerji ve Exergy Kıyaslamaları.....	94
EK -5. Çinkonun Su ile Oksidasyonu ile Hidrojen Üretimi Deneylerine Ait Ürün Gaz Numunelerinin GC Cihazı ile Alınan İçerik Analiz Komatogramları	95
EK -6 Çinkonun Helyum Taşıyıcılığında Su Buharı ile Oksidasyonu Deneylerine Ait Ürün İçerik ve Miktersal Analizleridir	97
EK -7 Çinko Oksitin Rejenerasyonu.....	105
EK -8 Gaz Kromatografi Cihazı Çalışma Prensibi	107
EK -9 GC Cihazı.....	109
ÖZGEÇMİŞ	110

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Çinko elementinin temel özellikleri.....	4
Çizelge 5.1. Hidrojen depolama yöntemlerinin kıyaslanması	14
Çizelge 5.2. Hidrür depolamada kullanılan alaşımların performans kıyaslamaları.....	17
Çizelge 6.1. Bazı elementlerin erime ve kaynama sıcaklıkları	50
Çizelge 6.2. Reaktöre ait ölçüler.....	55
Çizelge 7.1. Saf su akış debileri ile oluşan hidrojen miktarı (425 °C).....	62
Çizelge 7.2. Saf su akış debileri ile oluşan hidrojen miktarı (450 °C).....	65
Çizelge 7.3. Saf su akış debileri ile oluşan hidrojen miktarı (475 °C).....	68
Çizelge 7.4. Saf su akış debileri ile oluşan hidrojen miktarı (500 °C).....	71
Çizelge 7.5. Üretilen Hidrojen ve Helyum karışımının % içerikleri GC sonuçları	79

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Hidrojen üretim metotlarına ait genel akış şeması	4
Şekil 4.1. CO ₂ ve Ca(OH) ₂ – CaCO ₃ döngüsü hidrojen üretimi akış şeması	29
Şekil 4.2. Açık havadan ve prosesten alınan CO ₂ 'in karbonasyonu için enerji gerekleri	30
Şekil 4.3. Bunsen Reaksiyon Reaktörü	31
Şekil 4.4. Basitleştirilmiş akış diyagramı	32
Şekil 4.5. Üretilen hidrojen ve oksijenin zamanla değişimi	33
Şekil 4.6. Ayrıntılı reaktör çalışma sistemi	34
Şekil 4.7. Sistem akış şeması	35
Şekil 4.8. 450, 490 ve 500 °C de suyun buhar basıncına göre reaksiyon oranları	35
Şekil 4.9. 500 °C de Enjeksiyon derinliği ile reaksiyon dönüşüm oranı değişimi	36
Şekil 4.10. Çinkonun deneysel ve teorik oksidasyonuna ait veriler	37
Şekil 4.11. Modüler helyum reaktör	38
Şekil 4.12. Üretim temel akış şemasıdır	40
Şekil 4.13. Hidrojen üretimi basamağı	41
Şekil 4.14. Hidrojen üretim aşamasının ayrıntılı şematik gösterimi	41
Şekil 4.15. Rejenerasyon basamağına ait Ce ₂ O ₃ 'ün CeO ₂ 'e indirgenme şeması	42
Şekil 5.1. Dikey tip metal hidrür depolama tankı	47
Şekil 6.1. Su beslemesi ve çinko oksidasyonu ile hidrojen üretimi akış şeması	52
Şekil 6.2. Peristaltik pompa kademeleri ve saf su akış debileri	55
Şekil 6.3. Helyum taşıyıcılığında su buharı çinko oksidasyonu ile hidrojen üretimi	57

Şekil	Sayfa
Şekil 7.1. 425 °C de yapılan deney için reaktör içi ve ısıtıcı yüzeyinin sıcaklıkla değişimi	61
Şekil 7.2. Su besleme akışları ile oluşan hidrojen miktarı (Reaktör 425 °C).....	62
Şekil 7.3. Reaktör 425 °C de iken elde edilen numuneye ait GC içerik analizi.....	63
Şekil 7.4. 450 °C de yapılan deney için reaktör içi ve ısıtıcı yüzeyinin sıcaklıkla değişimi	64
Şekil 7.5. Su besleme akışları ile oluşan hidrojen miktarı (Reaktör 450 °C).....	65
Şekil 7.6. Reaktör 450 °C de iken elde edilen numuneye ait GC içerik analizi.....	66
Şekil 7.7. 475 °C de yapılan deney için reaktör içi ve ısıtıcı yüzeyinin sıcaklıkla değişimi	67
Şekil 7.8. Su besleme akışları ile oluşan hidrojen miktarı (Reaktör 475 °C).....	68
Şekil 7.9. Reaktör 475 °C de iken elde edilen numuneye ait GC içerik analizi.....	69
Şekil 7.10. 500 °C de yapılan deney için reaktör içi ve ısıtıcı yüzeyinin sıcaklıkla değişimi	70
Şekil 7.11. Su besleme akışları ile oluşan hidrojen miktarı (Reaktör 500 °C).....	71
Şekil 7.12. Reaktör 500 °C de iken elde edilen numuneye ait GC içerik analizi.....	72
Şekil 7.13. 425, 450, 475 ve 500 °C llerde çinkonu su ile oksidasyonu sonucu H ₂ üretim debileri	73
Şekil 7.14. Habaş marka gaz tüpünden alınan standart hidrojen numunesi kromatogramı.....	74
Şekil 7.15. Standart Hidrojen gazı enjeksiyonu GC cihazı sonucu	77
Şekil 7.16. Standart Helyum gazı enjeksiyonu GC cihazı sonucu.....	77
Şekil 7.17. 20 50 ve 80 °C sıcaklıklarda elde edilen Hidrojen yüzdeleri.....	80
Şekil 7.18. Farklı helyum debileri ve sıcaklıklarda elde edilen hidrojen yüzdeleri.....	80

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Modine Manufacturing firması tarafından tasarlanan ASMR sistemi.....	13
Resim 3.2. Rüzgar türbinleri Bozcaada, Çanakkale	18
Resim 3.3. Atatürk barajı hidroelektrik santrali.....	19
Resim 3.4. Jeotermal enerjiden elektrik enerjisi üretim santrali.....	20
Resim 3.5. Güneş enerjisi üretim panelleri.....	21
Resim 3.6. Nükleer enerji santrali.....	22
Resim 3.7. Nükleer enerji santrali temel çalışma sistemi	22
Resim 3.8. Nükleer enerji santrali kontrol odası.....	23
Resim 7.1. Helyum taşıyıcılığında çinkonun su buharı ile oksidasyonu ile hidrojen üretimi.....	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
D_{Zn}	Çinkonun bağıl yoğunluğu
H	Hidrojen
M_{Zn}	Deneyde kullanılan çinko miktarı
MÖ	Milattan önce
P	Basınç mmHg
T_I	Isıtıcı sıcaklığı
T_R	Reaktör sıcaklığı
V	Hacim cm^3
V_{enj}	Reaktöre içinde kalan enjeksiyon borusu hacmi
V_{rxn}	Reaksiyonun gerçekleştiği hacim
V_T	Reaktör toplam hacmi
Zn	Çinko

Kısaltmalar	Açıklama
ATR	Katalitik (ototermal) kısmi oksidasyon
ASMR	Buhar metan yapılandırması gelişmiş proses
GC	Gaz Kromatografi cihazı
MHR	Modüler helyum reaktör
POX	Kısmi oksidasyon prosesi
SMR	Buhar metan yapılandırması prosesi
SR	Katalitik buhar yapılandırma prosesi
TCD	Isıl İletkenlik Dedektörü

1. GİRİŞ

Dünyamızın doğal dengesi hızla bozulmakta ve barındırdığı tüm canlıların hayatlarını sürdürebilmeleri açısından temiz, çevre dostu ve ekonomik enerji kaynaklarının araştırılması son derece önemli hale gelmektedir. Günümüzde enerji kaynaklarının fosil yakıtlarından çevre dostu yeni teknolojiler ile üretilen kaynaklara doğru gelişme gösterdiği gözlemlenmektedir. Uluslararası bilim çevrelerince dünyanın enerji sistemlerinin bir süre sonra temel enerji taşıyıcıları olarak hidrojen ve elektrik eksenli dönüşümlerden oluşacağı öngörülmektedir. Hidrojenin yakıt olarak kullanımının yanı sıra yakıt üretim metotları için taşıyıcı ve kaynak materyal olarak kullanımı da söz konusudur. Gelecekte hidrojen günümüzde olduğundan çok daha önemli bir role sahip olacaktır. Bu nedenle hidrojen üretimi önemli ve desteklenen araştırmalar arasında değerlendirilmektedir.

Halen uygulanmakta olan çok çeşitli Hidrojen üretim metotları için enerji ve enerji bazlı performans değerlendirmeleri yapılmakta ve daha yüksek verime, daha düşük maliyete, daha çevreci yöntemler ile ulaşılmaya çalışılmaktadır.

Bu tez çalışmasında üretimi hedeflenen Hidrojen elementine ve termokimyasal hidrojen üretiminde kaynak hammadde olarak kullanılan Çinkoya ait genel bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.1. Hidrojen

Hidrojen, yunanca “su “ anlamına gelen “hydro” kelimesi ile oluşturan anlamına gelen “genes” kelimelerinden oluşur. İlk kez Henry Cavendish tarafından elde edilmiştir. 1784 yılında Antoine Laurent de Lavoiser tarafından ismi hidrojen olarak verilen Hidrojen kızdırılmış metal üzerinden su buharı geçirilerek elde edilmiştir. Hidrojen kainattaki tüm elementlerin anası olarak bilinir ve tüm elementler yüksek sıcaklıklarda farklı hidrojen konfigürasyonları şeklinde kendi bilinirlikleri ile var olurlar, bilinen ve

yeni bulunan tüm elementlerin kaynağı ve temel taşı bir atom ve kütle numarasına sahip hidrojen atomudur [1].

Hidrojen 1,00794 g/mol atom ağırlığı ile normal koşullarda renksiz kokusuz ve havadan 14 kat daha hafif bir gazdır. En hafif gaz olması sebebi ile atmosferdeki tüm moleküler çarpışma ve hafiflik etkileri ile atmosferin en dış tabakasına yükselir ve egzosfer olarak tanımlanan bu tabaka içerisinde cm^3 te birkaç yüz atom kadar seyrek olarak bulunur. Serbest Hidrojenin toplam atmosferdeki varlık oranı ise 1 ppm den daha azdır [1].

Hidrojen Jüpiter ve diğer dev gaz gezegenlerinin de ana unsurudur, bu büyük gezegenin çekirdeğine doğru yüksek basınç ile hidrojenin metalik katı formda bulunduğu tahmin edilmektedir. Hidrojenin metalik formunun süper iletkenlik özellikleri gösterebileceği öngörülerek 1973 yılında bir grup Rus bilim adamı tarafından 2,8 Mbar basınç altında metalik forma ulaşılmıştır. Hidrojenin ergime noktası $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu için sıvı hidrojen düşük sıcaklık malzemeleri olan kriyojeniklerde de süper iletken araştırmalarında kullanılmaktadır [1].

Enerji kaynağı veya taşıyıcısı anlayışının oluşması 1839 yılında William Grove'un "yakıt hücresi" ismini verdiği ve hidrojen üreten sistemleri keşfetmesi ile başlamıştır. Ancak bu yöndeki çalışmalar, 1876 yılında petrol ile çalışan içten yanmalı motorların icadı ile fosil yakıtların kullanımını ile ilgili teknolojilerin gelişmesine hidrojen ile ilgili çalışmaların zayıflamasına neden olmuştur.

Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak elektriğin transferindeki gibi yüksek kayıp içermemesi, temiz ve sınırsız enerji için çalışmalar anlam kazandıkça araştırmaları sürmüş ve yakıt hücresi geliştirme çalışmaları hidrojen ile çalışan içten yanmalı motorların yapılması (Rudolf Eren tarafından 1930 yılında yapılmıştır.) 1960 yılında ise Almanya da hidrojen ile çalışan ilk aracın üretilmesiyle sürmüştür. Günümüzde hidrojen üretim maliyetleri itibariyle petrol ürünleri ile rekabet edecek seviyede karlı

olmadığı için, çalışmalar üretim depolama ve taşıma maliyetleri ve teknolojileri arasında gelişme sürecindedir [1].

1.2. Çinko

Farklı dillerdeki karşılığı Latince Zinkum, İngilizcede Zinc ve Almandada Zink şeklinde olan çinko, mavimsi açık gri renkte, kırılğan bir metaldir. Periyodik tabloda geçiş elementleri grubunda yer alır. Bu gruptaki metaller asında düşük kaynama sıcaklığı ile dikkat çekicidir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde çok belirleyici bir özelliktir. Dökülmüş halde sert ve kırılğandır. 120°C'de şekillendirilebilir. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif değerdedir. Böylece çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım bulur. Galvanizleme bu tür uygulamalardan biridir [2].

Bulunuşu itibariyle Çinko, yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında 23. sıradadır. En çok kullanılan cevheri sfalerit (ZnS) olup %40-50 çinko ve yaklaşık %10 demir içerir.

Çinkonun ayrıştırıldığı diğer mineraller;

Smitsonit (çinko karbonat),

hemimorfit (çinko silikat),

franklinit ((Fe,Mn,Zn)(Fe,Mn)₂O₄),

Sfalerit (çinko sülfür),

Smitsonit (çinko karbonat) mineralleridir [2].

Genel özellikler itibariyle çinko, bileşiklerinde (2+) değerlikli olarak bulunur. Oluşturduğu bileşiklerde kovalent bağ yapar. Amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonları ile kompleks bileşikler meydana getirir. Mineral asitlerinde H₂ çıkışıyla çözünür. Ancak nitrik asitte NO_x çıkışı olur. Dolayısıyla çinko, özellikle toz halde çok etkili bir indirgendir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu

bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. HCl gazı çinkoyu çok çabuk korozyona uğratır. Toz inkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazla ise de yanıcı değildir. Yüksek sıcaklıkta oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle şiddetle reaksiyona girer [2]. Çinko elementi özellikleri izelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Çinko elementinin temel zellikleri [2].

Grup, periyot, blok	12, 4, d
Görünüş	mavimsi açık gri
Atom ağırlığı	65,409 g/mol
Elektron dizilimi	Ar 3d ¹⁰ 4s ²
Yoğunluk	7,14 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	6,57 g/cm ³
Ergime noktası	419,53 C (787,15 F, 692,68 K) dir.
Kaynama noktası	907 C (1665 F, 1180 K) dir.
Ergime ısısı	7,32 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	123,6 kJ/mol
Isı kapasitesi (25 ⁰ C de)	25,390 J/(mol·K)
Kristal yapısı	Hegzagonal
Yükseltgenme seviyeleri	(2+) Amfoter oksit
Elektronegatifliği	1,65 Pauling leği
İyonlaşma enerjisi	906,4 kJ/mol
Atom yarıçapı	135 pm
Atom yarıçapı	142 pm
Kovalent yarıçapı	131 pm
Van der Waals yarıçapı	139 pm
Elektrik direnci	59,0 n·m (20C’de)
Isıl iletkenlik	116 W/(m·K)
Isıl genleşme	30,2 m/(m·K) (25C’de)
Brinell sertliği	412 MPa

Çinko elementinin klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünür. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler yada çok ağır çözünürler. Bileşikleri arasında çinko oksit'in teknik ve ekonomik değeri vardır. Çinkonun organik bileşikleri arasında çinko sabunu en önemli kullanım alanına sahip olan üründür [2].

Çinkonun etimolojisi ve tarihçesi, antik çağlardan beri bilinen ancak üretimi ve kullanılması tam anlaşılamadığından diğer metallerle karıştırılan bir elementtir. metalin ilk tanımı, Strabos'un yazdığı Mysia adlı eserin Andriera adlı bölümünde "Sahte gümüş" (False silver, Yunanca: Pseudargyros) olarak yapılmıştır [2].

Bilinen en eski çinko parçası Dakya medeniyetine ait Transilvanya'daki Dortaş harabelerinde bulunan ve %87,52 Zn + %11,41 Pb + %1,07 Fe içeren bir idoldür. M.Ö. 500 yıllarına ait Comeros harabelerinde çinkodan yapılmış iki bileziğe ve M.S. 79'da yıkılan Pompei harabelerinde ise çinkoyla kaplanmış bir musluğa rastlanmıştır [2].

M.Ö. 200 yıllarında pirinç, özellikle Roma'lular tarafından iyi bilinen bir alaşımdı. Yapım tekniği ZnO içerikli hammaddenin redüksiyonu, çinko buharlarının metal bakır üzerinde kondanse edilmesi ve ergitme kademelerinden oluşuyordu. Özellikle simyacılar pirinç yapımını çok iyi biliyorlardı ve amaçları bu alaşımı bakıra, bakırı da altına dönüştürmekti [2].

Avrupa'da ilk kez Basilius Valentinius metalik çinkoyu tarif etmekte "Zinck" terimini kullandı. "Zinck" isminin bir metal olduğu ve bu metalin fiziksel özellikleri Paracelsus (1490-1541) tarafından yazıldı. Hintliler 1000-1300 yılları arasında çinkoyu ticari boyutta üretmişlerdir. Mewar eyaletinin ricalarından olan Ranu Laksh Singh'in Zawar madenlerini işlettiği (1382) bilinmektedir. Ancak bu cevher çıkarma ve izabe işlemleri feodal savaşlar nedeniyle ara sıra durmuş ve en sonunda Moğollarla yapılan Maratha savaşlarından sonra 1830'dan 1940 yılına kadar tamamen kapanmıştır [2]. 17. ve 18. yüzyılda önemli miktarlarda külçe çinko doğudan Portekiz gemileri ile getiriliyor ve Hollandalılar tarafından dağıtılıyordu. Ürün; "Spelter", "Hint kalayı", "Caloem" ve

"Tutaney" gibi değişik isimler altında pazarlandı. 1745 yılında, doğudan gelen ve İsveç açıklarında batan bir gemiden çıkarılan külçelerin % 98,99 Zn, % 0,765 Fe ve % 0,245 Sb içerdiği tespit edilmiştir [2].

Çinkonun üretim yöntemleri ve gelişimi, 1730 yılında çinko izabe bilgisinin Çin'den İngiltere'ye gelmesi ile başlamıştır. 1739'da aşağıya doğru distilasyon tekniği ile ilgili ilk patent alındı. 1740-1743 yıllarında Bristol'de üretime başlandı. Üretim yılda 200 ton civarında idi. Proseste, cevher + odun kömürü karışımı sızdırmaz kil potalarda işleniyordu. Potanın dibi bir boru ile aşağıdaki toplama kabına bağlıydı. Gazdan yoğunlaşan metal bu kaba damlıyordu. 1758'de alınan bir patentten sonra sülfürlü cevherlerden çinko üretimine başlandı [2].

1798'de Silesia - Wessola'da demir yüksek fırınında elde edilen çinkolu artıklar (Zincky Crust = Skafold) odun ısıtmalı bir cam fırınında İngiliz yöntemi ile işlendi. Yine 18. yüzyılın sonlarına doğru kurulan Corinthia çinko izabe fırınında ilk dikey retort uygulamasına başlandı. 19. yüzyılın başlarında geliştirilen "Belçika prosesi" reverber fırınında izabe ve potada yoğunlaşmayı kapsıyordu. 1836'da Stolberg'te Belçika ve Silesia fırınlarının kombinasyonu olan "Renisch" fırını yapıldı. Fırın dikey retortlar, tek kondansatör ve dışarıdan ısıtma ile çalışıyordu [2].

Sheffield'da 1805 yılında 100-150°C'ye tavlanan çinkonun saç haline geleceği keşfedildi. İlk sac haddesi 1812'de Belçika-Liege'de, ilk çinko levha ise 1857'de Philadelphia'da yapıldı. Endüstriyel üretime 1866 yılında La Salle-Illinois'de Matthiessen ve Hegeler tarafından başlandı [2].

A.B.D.'de ilk üretim 1835 yılında Arsenal-Washington D.C.'dedir. Amerikan hükümeti bu tesiste Belçika'lı uzmanlarca eleman yetiştirilmesini ve çinko metal ve alaşımlarının standartlaşmasını sağlamıştır. İlk ticari üretim ise Belçika prosesine göre 1850'de New Jersey'de başlamıştır. Bununla beraber 1856'da Friedensville-Pennsylvania'da Silesian prosesi ve 1860'da La Salle-Illinois'deki Belçika prosesi ile yapılan üretimler de önemli boyutlardaydı. 1850-1860 yıllarında kondensasyonun fırın üstünde pik plakalar

üzerinde yapılmasını kapsayan Wetherill-American prosesi geliştirildi. 1860-1880 arasında Avrupa'da sekonder hava ısıtmalı ve gaz yakmalı fırınlar yapıldı ve ilk ısı değiştiriciler kullanıldı. Dikey fırınlardaki ilk uygulamalar 1878'de Fransa'da ve A.B.D.'de gerçekleştirildi [2].

Yatay retort işlemi ise ilk kez 1872'de, A.B.D.'de La Salle-Illinois'de denendi. Gaz ısıtmalı bir tünel fırında toplam 408 retort bulunuyordu. 1880'lerde sülfürlü cevherleri kavurmak ve H_2SO_4 üretimi için mekanik karıştırmalı fırın (Hegeler) geliştirildi. 1881'de asidik $ZnSO_4$ çözeltisinden katodik çinko üretimi denendi ve başarısız oldu. Kavurma-liç-elektroliz'le çinko üretimini amaçlayan ilk tesis 1914'den sonra gerçekleştirildi. 1895'te çinko izabesinde ilk defa doğal gaz kullanıldı. 20. yüzyılın başlangıcında flotasyon devreye girdi ve 1920'lerde sfalerit'in (ZnS) seçici flotasyon gerçekleştirildi. Birinci Dünya savaşı çok sayıda fabrika kurulmasını teşvik etti. 1917'de sinterleyici kavurma uygulaması çinko üretimini arttırdı. 1920'den itibaren Japonya, İtalya ve Fransa'da küçük; Norveç'te Odda'da, Kanada Manitoba'da ve Almanya'da Magdeburg'ta büyük kapasiteli elektrolitik çinko tesisleri kuruldu. Dikey retort sürekli distilasyon işlemi 1925'den sonra Almanya ve İngiltere'de uygulandı. Ancak en başarılısı A.B.D.'deki New Jersey prosesi idi [2].

İkinci Dünya savaşından sonra çinko izabesinde en büyük gelişmeler kavurmada akışkan yatak ve üretimde ISP (Imperial Smelting Process 1950-1960) uygulamalarının başlamasıydı. 1960-1980 yılları arasında ise nötr liç artıklarının değerlendirilmesi konusundaki çalışmalar tamamlandı [2].

Günümüzün en büyük çinko cevher üreticileri Avustralya, Kanada, Çin, Peru ve ABD'dir. Avrupalı üreticiler arasında ise; Belçika'da Vieille Montagne, İrlanda'da Tara ve İsveç'te Zinkgruvan sayılabilir. Çinko metali ekstraktif metalurji yöntemleri ile elde edilir. Çinko sülfür minerali, flotasyon tekniği kullanılarak zenginleştirilir ve ardından pirometalurjik yöntemlerle kavurma işlemi uygulanarak çinko sülfürün, çinko okside kavrulması sağlanır. Çinko oksit daha sonra sülfürik asitte liç edilir ve elde edilen çözelti çinko tozu ile arındırılır. Nihayet çinko metali, bu temiz çözülden elektroliz

yoluyla katot levhalar halinde kazanılır. Çinko katotlar ya doğrudan dökümhaneye gönderilerek ingotlar halinde dökülür yada alüminyum ile alaşımlandırılır [2].

Bir diğer çinko üretim prosesi ise pirometalurjik bir proses olan flaş ergitme yöntemidir, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen bu yöntem hidrometalurjik yöntem ile mukayese edildiğinde hem daha maliyetli hem de hidrometalurjik alternatifine göre daha düşük safiyette çinko üretimini sağlamaktadır [2].

Çinko kullanım miktarı açısından Dünyada yıllık demir, alüminyum, ve bakırdan sonra gelir. Çinkonun kullanım alanları ise aşağıda verilmiştir.

- * Korozyondan korunma amacıyla, çelik gibi diğer metallerin galvanize edilmesinde,
- * Pirinç, nikelli gümüş, değişik lehimler, alman gümüşü gibi alaşımların yapımında,
- * Genellikle otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarında,
- * Pillerin gövdelerinin yapımında kullanılır.
- * Çinko oksit, sulu boyalarda beyaz pigment olarak ve lastik sanayinde aktivatör olarak kullanılır. Reçetesiz satılabilen bazı merhemlerin bileşiminde bulunur ve ince bir tabaka halinde uygulandığında cildin su kaybetmesini önler. Yazın güneş, kışın da soğuk yanıklarına karşı koruyucudur. Bebeklerin bez bağlanan bölgelerinde çok az miktarda kullanılarak ciltte meydana gelebilecek kızarıklıklar önlenir. Yaşa bağlı göz hastalıklarının tedavisinde de kullanılır.
- * Çinko klorür, deodorantlarda ve ahşap koruyucu olarak kullanılır.
- * Çinko sülfür, karanlıkta parlayan pigment olarak saatlerin akrep ve yelkovanlarında kullanılır.
- * Çinko metil, $(Zn(CH_3)_2)$ pek çok organik maddenin sentezinde kullanılır.
- * Çinko, pek çok günlük vitamin ve mineral ilaçlarının bileşeninde bulunur. Cildin ve kasların erken yaşlanmasını önleyen anti-oksidan özellikler taşıdığına inanılmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yakıt Olarak Hidrojen

Hidrojen günümüzde önemli bir enerji kaynağıdır ve enerji ihtiyaçlarının karşılanması amacıyla “Amerikan ulusal hidrojen programı” adı altında ciddi çalışmalar yapılmakta ve 2025 hedefi olarak tüm enerji piyasası içerisinde % 8 lik dilimi hidrojene dayalı hale getirmek bulunmaktadır [3]. Hidrojenin yanıcı bir yakıt olarak sıvı veya gaz halinde depolanabilmesi ve boru hatlarıyla taşınabilmesi gibi özellikleri ile uzun dönemde doğal gazın yerini alabileceği düşünülmektedir. Farklı endüstriyel ve laboratuvar ölçekli üretim metotları mevcut olup termokimyasal hidrojen üretim metotları da son zamanlarda önem kazanmıştır.

2.2. Hidrojenin Kullanım Alanları

Hidrojen, rafineriler, kimyasal üretim prosesleri, elektrik üretimi, yakıt ve yiyecek endüstrilerinde kullanılmaktadır[4]. Rafinerilerde desülfürizasyon işlemlerinde, kimyasal üretim proseslerinde toluen, diammin, hidrojen peroksit, amonyak, sentez gazı elde üretiminde kullanılmaktadır ayrıca çelik endüstrisinde, cihaz üretiminde ve yiyecek endüstrisinde özellikle sıvı yağların hidrojenasyonunda kullanılmaktadır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılması sonucunda hiçbir şekilde CO₂ gazı açığa çıkmaması ve yalnız su oluşturması hidrojeni tam anlamıyla çevreci bir yakıt kılmaktadır. Hidrojenin gelişmekte olan yakıt pillerinde elektrik enerjisi üretimi için kullanılması bu teknolojiyi taşımaya başlayan enerji santrallerinin ve otomobillerin de çevreci hale gelmeleri anlamını taşımaktadır [4].

2.3. Çinko ile Termokimyasal Hidrojen Üretimi

Termokimyasal metot ile hidrojen üretimi amaçlı olarak farklı metotlar ve bu metotların çalışılma prensiplerine Hidrojen üretim metotları başlığı altında ayrıntılı olarak

değnilmiştir. Hidrojen üretimi için sonsuz değerlendirilen kaynak olarak su görülmekte ve çalışmalar sudan hidrojen üretimi teknikleri üzerinde yoğunlaşmaktadır.

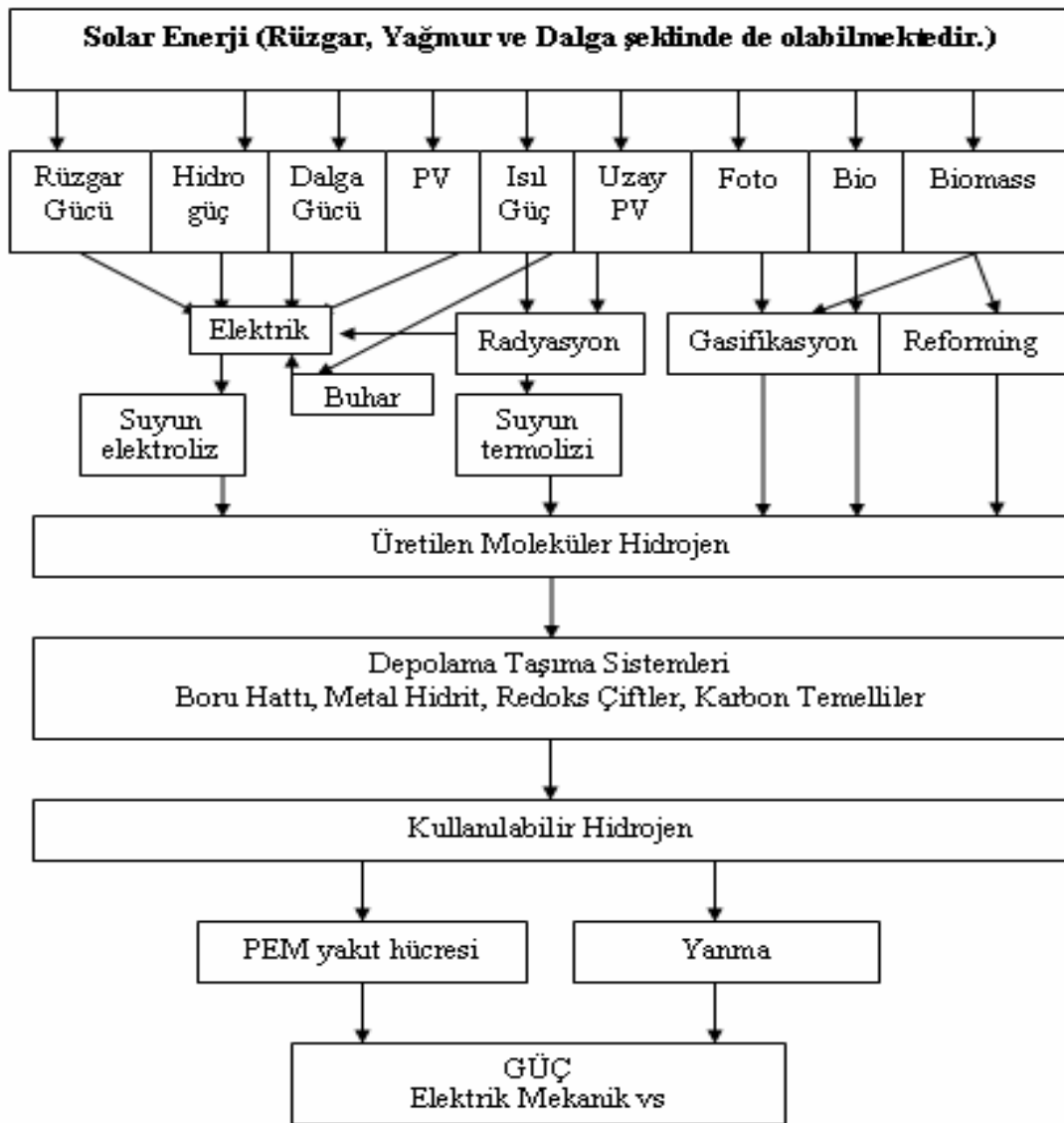
Suyun ayrışma reaksiyonu ile hidrojen üretimi çalışmalarında metallerin oksidasyonu ile hidrojen üretimi çalışmaları sürmektedir. Bazı metaller su ile soğukta reaksiyon vererek oksit haline gelirken hidrojen gazı açığa çıkarmaktadırlar. Toprak alkali metaller olan bu elementler sodyum, potasyum, lityum, sezyum ve rubidyum elementleridir ancak bu elementler doğada metalik formda bulunmazlar ve suyu ayrıştırma reaksiyonu için saflaştırılarak kullanılmaları gerektiğinden ekonomik değildirler. Sıcaklık etkisi ile reaksiyon oluşumu için diğer bazı metaller incelendiğinde ise kurşun ve bakır metallerinin yüksek sıcaklıkta oksitlenen ancak suyu ayrıştırma reaksiyonu vermeyen metaller olduğu, buna karşın yüksek sıcaklıkta su buharını tersinir bir reaksiyon ile ayrıştırarak oksitlenen elementlerin ise çinko, magnezyum, krom, demir, nikel ve kobalt olduğu görülmektedir [5].

Bu çalışmada çinko elementinin suyun termokimyasal ayrışması ile hidrojen üretimine uygunluğu aşağıdaki nedenlerden dolayı uygun görülmüştür

Çinko metalinin ergime noktası hidrojen üretiminde kullanılabilecek diğer elementler olan magnezyum, krom, demir, nikel ve kobalt'a kıyaslandığında çizelge 6.1 den görülebileceği gibi oldukça düşüktür. Çinko elementinin diğer bir avantajı ise hidrojen üretimi sonrası oluşan çinko oksidin yeniden elementel çinko haline geri dönüştürülmesine ait bilinen pirometalürjik ve hidrometalürjik yöntemlerin bulunmasıdır.

3. GÜNÜMÜZDE ENDÜSTRİYEL HİDROJEN ÜRETİM METOTLARI

Birçok farklı üretim metodunun endüstriyel olarak gerçekleştirilmesinin yanı sıra yeni, yüksek saflıkta ve verimde hidrojen üretme çalışmaları laboratuvar ölçekli olarak sürmektedir. Temel olarak hidrojen üretim zinciri Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Hidrojen üretim metotlarına ait genel akış şeması [6, 7].

Hidrojen üretim metotları iki ana başlık altında incelenmiş ve tez çalışması ile ilgili olduğu için alternatif hidrojen üretim metotları hakkında ayrıntılı bilgiler verilmiştir.

3.1. Hidrokarbon Bazlı Üretim Yöntemleri

3.1.1. Buhar - metan yapılandırması ile hidrojen üretimi

Hidrojen üretim metotları içerisinde başlıca ve yaygın olarak kullanılan Buhar-Metan yapılandırması uygulamasıdır. Bu metot hidrokarbonlardan yakıt olarak genelde nafta, doğalgaz ve diğer hafif hidrokarbonların kullanılması ile uygulanır.

Bu üretimin temel prensibi birçok farklı katalitik reaksiyonun yanı sıra temel olarak Eş.3.1’de verilmiştir.



Hidrokarbon yakıt katalitik yolla su buharı ile reaksiyona sokulur ve endotermik reaksiyon ile Hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksit içeren gaz haline dönüştürülür. Endotermik reaksiyon olması nedeni ile sisteme gerekli enerji oluşturulmuş olur ve sanayi uygulamalarında bu işlem 600-1000 °C arasında ve 40-100 atm basınç altında nikel esaslı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilir [4].

Reaksiyon sonucu oluşan bileşenlerin hacimsel artışı neticesinde kullanım debisine ve basıncına göre üretilen Hidrojenin basınç altında sıkıştırılması gerekebilmektedir. Doğal gaz kaynaklı buhar-metan yapılandırması uygulamalarında temel karışım prensibi buhar / karbon oranı olarak 2,5 – 3,0 aralığında verilmektedir. Uygulamanın sakıncaları arasında başlıca etken yüksek miktarlarda oluşabilen CO ve karbon bileşikleridir. CO gazının zehirli olmasından dolayı sistemden uzaklaştırılması ve kontrol altına alınması gerekmektedir [4].

Endüstriyel olarak hidrojen dolun tesislerinde kullanılmakta olan proses için temel laboratuvar ölçekli sistem “Chevron Hidrojen” firmasınınca Michigan da dizayn edilen hidrojen dolun istasyonunda kullanılmakta olan ve Chevron ile Basf Catalyst firmaları işbirliğiyle geliştirilmiş olan “Advanced Steam Methane Reformer” sistemi

Resim3.1’de verilmiştir. “Purified Hydrogen Unit” bölümü ile saflaştırma işlemi yapılan sistem ile hidrojen üretilmektedir [8].



Resim 3.1 Modine Manufacturing firması tarafından tasarlanan ASMR sistemi [8].

3.1.2. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ile hidrojen üretimi

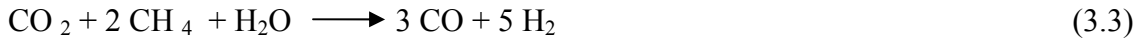
Hidrojen üretiminde en çok kullanılan ikinci üretim metodu olan kısmi oksidasyon teknolojisi genellikle fosil yakıtlar üzerine uygulanan bir yöntemdir. Fosil yakıtlarının katalitik yöntem ile yapılmayan kısmi oksidasyonu işlemidir. Katalitik oksidasyonun sınır şartları açısından sağlayamadığı en önemli avantaj ise bu metodun her çeşit hidrokarbon beslemesi ile çalışabilen bir proses olmasıdır. Isıl oksidasyon için 30 -100 atmosfer basınç aralığında saf oksijen kullanılarak 1100 - 1300 °C aralığında gerçekleştirilir. Bu metodun temel reaksiyonu Eş. 3.2’de verilmiştir. Genel olarak avantaj ve dezavantajlar aşağıda sunulmuştur [9].



Bu yöntem her tür hidrokarbon ile besleme yapılabilen avantajlı bir proses olmasına rağmen diğer birçok metotta karşımıza çıkan istenmeyen CO oluşumu aynı şekilde bu uygulamada da sorundur. Fosil yakıtlarının kısmi oksidasyonu uygulamasında istenmeyen CO oluşumunu ortadan kaldırmak için genellikle su gazı reaksiyonu kullanılarak fazla miktardaki CO tekrar hidrojene dönüştürülmelidir. Proses verimi ise genellikle Buhar - Metan yapılandırmasından daha düşük olarak gözlemlenmektedir. Bir diğer dezavantajı ise sisteme beslenmesi gereken saf oksijenin prosesin işletim maliyetini artırmasıdır [9].

3.1.3. Metan – karbondioksit yapılandırması

Bu metot buhar fazı altında gerçekleşmektedir. Temel reaktiflerden Karbondioksitin endüstride geniş kullanım alanına sahip olması temininin kolay ve ekonomik olması bu yönüme olan ilgiyi artırmaktadır. Temel reaksiyon Eş. 3.3’de verilmiştir.



Giriş kısmında bulunan CO₂ için yüksek basınçta sistem beslemesi yapıldığından yüksek oranlarda CO ve karbon oluşumları gözlenmektedir ve bunlar yukarıdaki metotlarda olduğu gibi sisteme beslenen su gazı reaksiyonu ile oransal olarak düşürülmektedir. Sistemde kullanılacak katalizöründe bu oluşumu minimuma indirebilecek bir katalizör olarak seçilmesi daha uygundur [10]. Burada temel prensip ise yüksek basınç altında düşük CO oluşumunu sağlayan katalizör üretimi ve kullanılmasıdır.

3.2. Hidrokarbon Bazlı Olmayan Hidrojen Üretim Metotları

3.2.1. Amonyakın katalitik ayrıştırılması ile hidrojen üretimi

CO ve karbon miktarları olarak istenmeyen ürünlere sahip olmadığı için Amonyaktan hidrojen elde edilmesi işlemi gelecekte gelişeceği düşünülen bir hidrojen üretim

yöntemidir. Amonyagın oda koşullarında sıvı olarak depolanmasının mümkün olması da bu yöntemin cazibesini artırmaktadır. Bir adet azot atomunun bünyesinde 3 adet hidrojen atomunu bağlayabilmesi ve oda koşullarında sıvı olarak bulunması halen çalışmaları sürmekte olan bir diğer kaynak olarak değerlendirilen bor elementi gibi hidrojen üretiminde ve taşınmasında önemli kaynak elementler arasında olmasını sağlamaktadır. Amonyaktan hidrojen üretimi çalışmalarının endotermik reaksiyon şeklinde gerçekleştiği görülmektedir. Temel çalışma reaksiyonu Eş. 3.4'te verilmiştir.



Bu uygulamada verimin yüksek olması, istenmeyen bileşenler içermemesi ve yan ürün olarak yalnız inert olan N_2 oluşumundan dolayı diğer yöntemlere göre tercih edilebilir bir avantaj sağlamaktadır [4].

Bu yöntemin gelişmesi ve hidrojen üretiminde temel kullanım metotları arasına girebilmesi halen yüksek maliyetler ile üretimi gerçekleştirilebilen Amonyagın üretim maliyetlerinin düşürülmesi konusunda yapılacak çalışmalara bağlıdır.

3.2.2. Biyolojik yöntem ile hidrojen üretimi

Bu yöntem ile hidrojen üretiminde çeşitli bakteriler ve yeşil yosunlar kullanılır ve bu biyolojik yapılar güneş ışığını absorbe ederek değişik kimyasallar ve enzimler içeren ortamlarda diğer birçok kimyasalın yanı sıra Hidrojen gazı da oluştururlar. Uzun vadede düşünüldüğünde verimli olarak değerlendirilen bu metot için iki önemli sınırlama mevcuttur. Birincisi düşük ışık enerjisi ile Hidrojen üretimi veriminin düşmesidir ve Güneş enerjisinin ancak % 5-6'sı bu kimyasal dönüşümde kullanılabilir. İkinci sınırlayıcı faktör ise reaksiyonun sulu ortamda gerçekleşmesi nedeni ile ayrılan hidrojenin büyük kısmı oluşan diğer enzimler veya oksijen ile reaksiyona girerek Hidrojenin saf elde edilebilen miktarının azalmasıdır [9].

3.2.3. Foto elektrokimyasal hidrojen üretimi

Bu yöntemin temel prensibi yarıiletken veya ergimiş metal karışımlarının kullanımına dayanır. Yarı iletkenlerin kullanıldığı sistemlerde Güneş enerjisini absorbe edecek yapıdaki yarı iletken yüzey aynı zamanda elektroliz için elektrot da içermekte ve elde edilen enerji ile suyun ayrışması işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu teknolojinin enerji dönüşüm verimliliği ilk denendiği yıllar olan 1974 te % 1'den daha az iken günümüzde % 8'in üzerinde çıkılmakta ve ilgili çalışmalar verim artırımı yönünde sürmektedir [9].

Ergimiş metal karışımlarının katalizör olarak kullanıldığı sistemlerde ise eriyik metal karışımlarının sahip olduğu enerjinin kullanılması ve yine suyun ayrışması prensibine göre çalışılır. Verimli enerji dönüşü sağlayacak Katalizör geliştirilmesi için çalışmalar devam etmektedir ancak bu metot yarı iletken teknolojilere göre günümüzde daha az gelişmiştir [9].

3.2.4. Elektroliz ile hidrojen üretimi

Bu üretim yöntemi bilindiği üzere doğru akım altında suyu oluşturan Hidrojen ve Oksijen elementlerinin gaz fazında elde edilmeleri prensibine dayanmaktadır. Farklı elektrik enerjisi kaynaklarının kullanılabilirdiği yöntemin güncel uygulamalarında enerji ve enerji verimleri sırasıyla yaklaşık % 30 ve % 26 dır [11]. Üretimin nükleer enerji santrallerinde yapılmasının tercih edildiği gelişmiş elektroliz teknolojilerine sahip proseslerde ise yaklaşık enerji ve enerji verimleri sırasıyla % 49 ve % 41 [11] olmaktadır. Elektrik maliyeti bu metodun uygulamasını ciddi oranda sınırlamaktadır.

Gelişmiş ülkelerde hidrojen üretimi için bu metodun uygulaması nükleer enerji santrallerinde bulunan tesislerde gerçekleştirilmektedir.

Yüksek saflıkta Hidrojen üretimini sağlayan bu yöntem üretim metodu olarak suyun doğru akım ile bileşenlerine ayrılması prensibine dayanır. Saf suyun iletkenliğinin çok düşük olması nedeni ile elektrolit ortam amacıyla KOH vb kimyasallar kullanılır [9].

Bu yöntemin kullanılmasında enerji kaynağı olarak aşağıdaki alternatifler arasından bölgesel kaynak imkanları göz önünde bulundurularak tercih yapılmaktadır.

- a. Rüzgar kaynağı
- b. Hidrolik kaynaklar
- c. Jeotermal kaynaklar
- d. Güneş enerjisi
- e. Nükleer enerji

Rüzgar enerjisi yenilenebilir enerji kaynaklarından ve rüzgâr enerjisinin kullanımı insanlık tarihinin çok eski dönemlerinden beri süregelmiştir. Yelkenli gemilerin kullanımı milattan önce 3000 yıllarına uzanmaktadır, yel değirmeninin kullanımı ise MÖ 200 yılına kadar uzanmaktadır. Rüzgar enerjisinin elektrik enerjisi üretimi amaçlı olarak kullanılması ise 1970 li yıllarda başlamıştır. Rüzgârdaki kinetik enerjiyi önce mekanik enerjiye daha sonra da elektrik enerjisine dönüştüren rüzgâr türbinleri enerji üretiminde gittikçe payını artırmıştır. 1997 yılında dünya toplam rüzgâr enerjisi kurulu kapasitesi 7,475 MW'dan 2006 yılında 73,904 MW'a ulaşmış, 2010 yılında ise 160,000 MW'a ulaşması beklenmektedir [12].

Türkiye'de ilk defa Çeşme Alaçatı'da 1998 yılında her biri 600 kW gücünde 3 adet rüzgâr türbini kurulmuş, yıllar içinde sayıları artarak Bandırma ve Çanakkale'de dahil olmak üzere 2007 Mayıs verileri itibariyle 131 MW kurulu kapasiteye ulaşmıştır. 2009 yılı sonunda ise gerçekleşmesi planlanan yatırımlarla birlikte rüzgâr türbinlerinde kurulu kapasitenin 742 MW'a ulaşması beklenmektedir [12].

Rüzgardan türbinler vasıtası ile elektrik enerjisi üretimi Resim 3.2'de verilmiştir. Rüzgar enerjisi kullanımının avantajları aşağıda verilmiştir.

1. Temizdir (atmosfere kirletici gazlar yaymamaktadır).
2. Yenilenebilirdir (Kaynağının tükenmesi söz konusu değildir).
3. Kurulumu ve işletilmesi kolaydır.

4. Rüzgar enerjisi yerel kaynaklardandır.
5. Tek olarak veya büyük çiftlikler olarak çalıştırılabilir.

Rüzgar santrallerinin sakıncaları ise aşağıda verilmiştir.

1. Rüzgâr hızı sabit olmadığı için enerji üretimi sabit değildir.
2. Çok düşük rüzgâr hızlarında çalıştırmak ekonomik açıdan, çok yüksek rüzgâr hızlarında çalıştırmak güvenlik açısından uygun değildir.
3. Enerji verimi fosil kaynaklara göre düşüktür.
4. Yatırım maliyeti yüksektir.
5. Gürültü açısından yerleşim yerlerinin uzağında olmalıdır.



Resim 3.2.Rüzgar türbinleri Bozcaada, Çanakkale [12].

Hidrolik kaynaklar dünyamızdaki su döngüsünü esas alan ve suyun yükseklik farkından kaynaklı potansiyel enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir [13]. Hidrolik kaynaklar yenilenebilir enerji kaynaklarından. Türkiye'nin coğrafi yapısı nedeni ile yüksek hidrolik enerji potansiyele sahiptir. Özellikle Kanada ve Türkiyede mevcut potansiyeli kullanmak amacı ile hidrolik kaynakların elektrik enerjisi üretiminde kullanımı için çalışmalar sürmektedir [12].

Hidrolik kaynakların kullanımı ile çevreyi kirletmeyen enerji üretimi, sulama rejiminin düzenlenmesi, istihdam sağlanması gibi birçok avantajı yanında kurulum maliyeti ve kullanım ömrünün sınırlı olması gibi sakıncaları içermektedir. Örnek hidroelektrik santral Resim 3.3'te verilmiştir.



Resim 3.3. Atatürk barajı hidroelektrik santrali

Jeotermal kaynaklar, çeşitli derinliklerinde birikmiş ısının etkisi ile oluşturduğu, kimyasallar içeren sıcak su, buhar ve gazlardır. Jeotermal Enerji de bu jeotermal kaynaklardan ve bunların oluşturduğu enerjiden doğrudan veya dolaylı yollardan faydalanmayı kapsamaktadır. Jeotermal enerji yenilenebilir, sürdürülebilir, tükenmez, ucuz, güvenilir, çevre dostu, yerli bir enerji türüdür [14].

Jeotermal enerjini avantajları için temiz ve çevre dostu olması, yanma teknolojisi kullanılmadığı için sifıra yakın emisyon sebebiyet vermesi, konutlarda, tarımda, endüstride, sera ısıtmasında ve benzeri alanlarda çok amaçlı ısıtma uygulamaları için ideal olması, rüzgar, yağmur, güneş gibi meteorolojik şartlarından bağımsız olması; kullanıma hazır niteliği, fosil enerji veya diğer enerji kaynaklarına göre çok daha ucuz olması, arama kuyularının doğrudan üretim tesislerine ve bazen de geri enjeksiyon

alanlarına dönüştürülebilmesi, yangın, patlama, zehirlenme gibi risk faktörleri taşımadığından güvenilir olması, % 95'in üzerinde verimlilik sağlaması, diğer enerji türleri üretiminin (hidroelektrik, güneş, rüzgar, fosil) aksine tesis alanı ihtiyacının asgari düzeylerde kalması, konutlara fuel-oil, mazot, kömür, odun taşınması gibi problemleri içermediği için yerleşim alanlarında kullanımının rahatlığı; gibi nedenlerle büyük avantajlar sağlamaktadır [15]. Sakınca itibarıyla Jeotermal kaynaklardan düşük sıcaklığa sahip olan kaynaklarda düşük kaynama noktasına sahip furan ve benzeri gazlar ile türbinlerden elektrik enerjisi üretimi yapılıyor olması çevre kirliliği ve ozon tabakasına olumsuz etkileri açısından riske sahiptir. Örnek jeotermal enerji santrali Resim 3.4'te verilmiştir.



Resim 3.4. Jeotermal enerjiden elektrik enerjisi üretim santrali [14].

Güneş enerjisi güneşin yaydığı ve dünyamıza ulaşan enerjidir, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile açığa çıkan ışıma enerjisidir, güneşteki hidrojen gazının helyuma dönüşmesi şeklindeki füzyon sürecinden kaynaklanır [16]. Dünya atmosferinin dışında güneş ışınımının şiddeti, aşağı yukarı sabit ve $1,370 \text{ W/m}^2$ değerindedir, ancak yeryüzünde $0-1,100 \text{ W/m}^2$ değerleri arasında değişim gösterir. Bu enerjinin dünyaya gelen küçük bir bölümü dahi, insanlığın mevcut enerji tüketiminden daha fazladır [16]. Güneş enerjisinden yararlanma konusundaki çalışmalar özellikle 1970'lerden sonra hız

kazanmış, güneş enerjisi sistemleri teknolojik olarak ilerleme ve maliyet bakımından düşme göstermiş, güneş enerjisi çevreci temiz bir enerji kaynağı olarak kendini kabul ettirmiştir. Güneş enerjisinin atmosfer, bulutlar ve açısız nedenler dolayısı ile ancak belli bir miktarı yeryüzüne ulaşır örneğin Kuzey Amerika'ya ulaşan güneş enerjisi 125 ile 375 W/m² arasında değişirken, günlük elde edilebilen enerji miktarı, 3 ila 9 kWh/m² arasında değişmektedir. Bu değer günümüzde elde edilebilecek mümkün en yüksek değer olup, güneş enerjisi teknolojisinin sağlayacağı en yüksek değer anlamına gelmemektedir. Fotovoltaik (güneş pili) panelleri, bugün için yaklaşık % 15'lik verime sahiptirler. Bu nedenle, benzer şartlarda bir güneş paneli, 19 ile 56 W/m² ya da günlük enerji sağlayacaktır [16]. Örnek güneş enerjisi tesisi Resim 3.5'te verilmiştir.



Resim 3.5. Güneş enerjisi üretim panelleri [16].

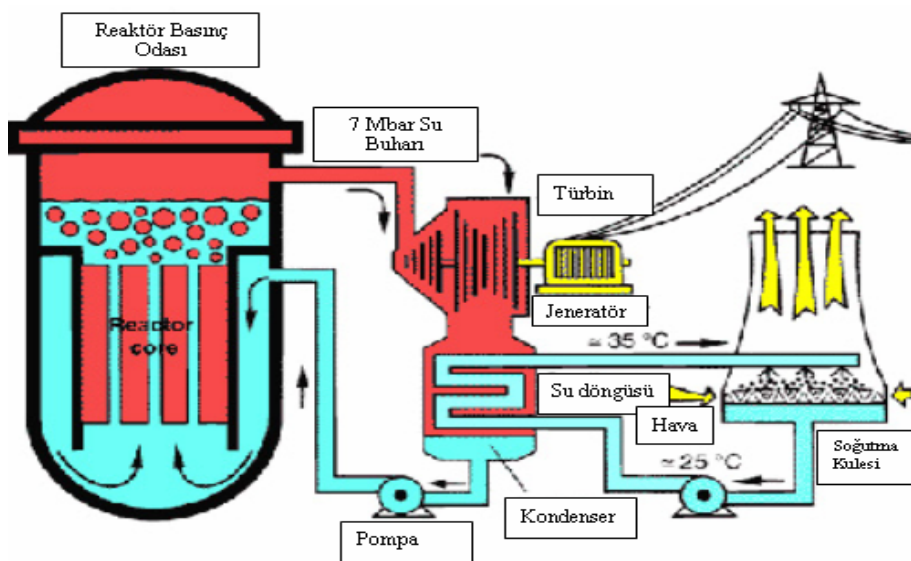
Nükleer enerji Dünya genelinde hızla yaygınlaşmakta olan bir enerji üretim yöntemidir. Temel olarak elektrik enerjisi üretimi amaçlı olarak inşa edilen ve işletilen nükleer enerji santrallerinin hidrojen üretimi için kullanılmasındaki temel prensip elektrik enerjisinin taşınması esnasında yüksek kaybın gerçekleşmesi nedeni ile kaybın minimum olduğu yer olan nükleer enerji santrali yakınında hidrojen üretimi amaçlı elektroliz proseslerinin kuruluyor olmasıdır [17]. Sıvı yakıtların 2004 yılındaki payının % 37'den 2030 yılında % 34'e düşmesi beklenmektedir. Bu dönemde nükleer enerji kapasitesinin yıllık % 6,3 oranında artması beklenirken bu artışın toplam % 68'inin

Çin, Hindistan ve Rusya'daki projelerle gerçekleştirilmesi beklenmektedir. Nükleer santrallerin beklenmeyen kaza durumlarında büyük risk taşıması, insan ve çevre olgusunun önem verildiği ülkelerde bu tür yatırımlardan kaçınılmasını konusunu gündeme getirmektedir. Ayrıca atıkları için henüz tam olarak bir çözüm yolu bulunamadığından atıkları depolanmaktadır [17]. Nükleer santrallerde gerçekleştirilen çalışmalara ait temel tesis görüntüsü Resim 3.6'da, kontrol odası ise Resim 3.8'de verilmiştir.



Resim 3.6. Nükleer enerji santrali [18].

Nükleer enerji santrallerinin temel çalışma prensibi Resim 3.7'de verilmiştir.



Resim 3.7. Nükleer enerji santrali temel çalışma sistemi [18].

Oldukça karmaşık şekilde elektrik ve Hidrojen üretimi için tasarlanan nükleer enerji santrallerinin çevreye duyarlı ve tamamen kontrollü olarak sürdürülebilmesi için prosesler ve üretim teknolojiler üzerine çalışmalar Dünya çapında sürmektedir.



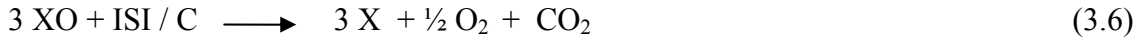
Resim 3.8. Nükleer enerji santrali kontrol odası [18].

3.2.5. Suyun termokimyasal ayrışması ile hidrojen üretimi

Dünyamızda en geniş anlamda, sınırsız sayılabilecek enerji kaynağı olarak görülen suyun kullanılması ve yer değiştirme reaksiyonları ile suyun bünyesinde bulunan Hidrojenin ayrıştırılarak elde edilmesi prensibi ile yapılan birçok ısıl prosesin tümü için termokimyasal metotlar kullanılmaktadır. Bu çalışmalar metallerin veya halojenlerin kullanıldığı birkaç farklı reaksiyon basamağı içerebilen temel olarak yer değiştirme reaksiyonları olarak karşımıza çıkmaktadır. Genel olarak bu çalışmalara esas teşkil eden reaksiyon Eş. 3.5'te verilmiştir [9].



Hidrojen üretimi sonrası sistemi tekrar kullanılabilir hale getirmek için ise genel olarak Eş.3.6'da verilen reaksiyondan yararlanılarak dönüşüm işlemi uygulanır.



Burada X su ile reaksiyona girebilen ve genellikle metal veya halojen olan elementleri simgelemektedir.

3.3. Birleştirilmiş Metotlar Oluşturarak Hidrojen Üretimi

1. Ototermlal yapılandırma ile hidrojen üretim metotları
2. Buhar Metan Yapılandırması (SMR) / Genel Elektroliz uygulamaları.
3. Buhar Metan Yapılandırması (SMR) / Geliştirilmiş Elektroliz uygulamaları.
4. Buhar Metan Yapılandırması (SMR) / Termokimyasal hidrojen üretim metotları

3.3.1. Ototermlal yapılandırma

Bu yöntem buhar yapılandırma (SR) teknolojisinin katalizör bölümü ile kısmi oksidasyon (POX) uygulamalarının birleştirilerek uygulandığı çalışma şeklidir. Oksijen katalizörü kullanılarak bir miktar yakıt kontrollü oksijen ilavesi ile reaksiyona sokulur Oksidasyon ısısı yakıtın Hidrojen ve CO şeklinde oluşması için gerekli ısı ve yüksek sıcaklık ihtiyacını karşılar. ATR işlemindeki sıcaklık POX reaksiyonuna göre düşük fakat SR reaksiyonuna göre yüksektir. ATR işlemi için iki farklı tip katalizör kullanılır Birincisi platin esaslı katalizördür diğeri ise buhar yapılandırma işleminde olduğu gibi Nikel esaslıdır.

Hidrojen üretimi için gerekli enerji kısmi oksidasyon amaçlı fosil yakıtları beslemesi ve reaksiyon için gerekli ısının oluşturulması için sınırlı oksijen ile yakma işlemi ile başlatılır. Oluşan ısı ile Hidrojen ve karbon monoksitin oluşmasını sağlar. Reaksiyonun oluşumu için doğal gaz ve oksijen ile karıştırılan buhar reaksiyonda kullanılır. Katalizör sistemi içerisine ulaşan reaksiyon ürünü ise buhar yapılandırması ünitelerine gönderilerek üretim gerçekleştirilir [9].

Buhar destekli oksijen kullanımı ile oksijen sarfiyatının düşük olduğu bu metotta egzotermik ilk reaksiyonların endotermik reaksiyonlar için enerji sağlıyor olması ekonomik açıdan avantaj sağlanmış olur. Bu sayede ısı kaynak olarak fazladan yakıtta da ihtiyaç kalmamaktadır.

3.3.2. Buhar metan yapılandırması ve genel elektroliz prosesleri

Bu çeşit çalışmalar verimin yüksek olması amacı ile doğrudan suyun elektrolizi yerine öncelikle belirli bir konsantrasyona kadar buhar metan yapılandırması ile Hidrojen elde edilmesine ve daha sonrada yüksek saflıkta hidrojen elde edilmesi için elektroliz ile prosese devam edilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu tür sistemlerin enerji verimi en çok % 55'lere ulaşabilmektedir [11].

3.3.3. Buhar metan yapılandırması ve geliştirilmiş elektroliz prosesleri

Halen hidrojen üretiminde yüksek oranda kullanılmakta olan buhar metan yapılandırması prosesi ile elde edilen ve Hidrojen içeren karışımın ileri teknolojinin kullanıldığı elektroliz proseslerine tabi tutularak hidrojenin saflaştırıldığı sistemlerdir. Bu sistemi benzer sistemlerden ayıran faktör elektroliz işleminin düşük enerji ve yüksek verim ile hidrojen üretimi amacıyla tasarlanmış olması sayesinde enerji verimi olarak % 70'lere ulaşan sistemler halinde çalışan prosesler olmalarıdır [11].

3.3.4. Buhar metan yapılandırması ve termokimyasal su ayrımı

Termokimyasal üretim metotlarında yüksek saflıkta üretimlerin gerçekleştirilememesi nedeni ile buhar metan yapılandırması ile birlikte tasarlanmış sistemler ile verimin % 45'lere ulaştığı görülmektedir [11].

Buhar metan yapılandırması reaksiyonu sonucu elde edilen CO Hidrojen ve kısmen su buharı elektroliz işlemine tabi tutularak gerçekleştirilir böylece doğrudan elektroliz için

gerekenden çok daha az elektrik enerjisi kullanılarak yalnız sistemde kalan su için elektroliz işlemi uygulanmış olur.

4. ALTERNATİF HİDROJEN ÜRETİM METOTLARINDA LİTERATÜR

4.1. Membran Reaktör Kullanımı ile Hidrojen Üretimi

Bu amaçla yarı seçici metal alaşım membranları son yıllarda geliştirilmekte olup yüksek saflıkta Hidrojen üretimi sağladığı için tercih edilen prosesler haline gelmeye başlamıştır. Yüksek saflıkta hidrojen eldesi için giriş gaz karışımının saflığı ve H₂S gibi metale zarar veren bileşikler yanında CO, aromatik bileşikler içermemesi sistem verimi için önemli faktörlerdendir. Paladyum bazlı membranların ağırlıklı olarak kullanıldığı alaşımlar ile düşük basınçlarda yüksek saflıklarda Hidrojen üretilebilmektedir. Benzer şekilde polimer bazlı membranlar ile % 98'e yakın saflıkta üretim yapılabilmektedir [19].

4.2. Suyun Fotoelektrolizi ve Fotokatalizi ile Hidrojen Üretimi

Güneş enerjisinin kullanıldığı çalışmalardan fotoelektroliz yöntemi yüksek enerji verimine sahip güneş enerjisi proseslerinde dış bir güç kaynağı kullanılarak elektrolitik olarak suyun parçalanması prensibi ile çalışmaktadır. Ancak oluşan H₂ ve O₂'nin proses içerisinde bir arada bulunmasından dolayı ayrılmaları gerekmekte ve bu da sisteme ayrıca ekonomik maliyet getirmektedir.

Güneş enerjisinin kullanıldığı diğer sistem olan fotokatalitik yöntem ise, suyun bileşenleri olan H₂ ve O₂ ye uygun katalizörler üzerinden güneş enerjisi kullanılarak ayrışması şeklindedir ve gelecekte hidrojen üretimi için büyük bir potansiyel olarak görülmektedir. Görünür bölgedeki ışığın düşük enerji içeriği ile uygun ve yüksek verimli katalitik reaksiyonun bir araya gelme gücü bu sistemin verimli çalışması önünde görülen en büyük engeldir [20].

4.3. Metanın Sentez Gazına Katalitik Seçici Oksidasyonu

Metanın oksidasyonu ile CO ve H₂ gazlarına ayrışmasının istendiği proseste, Eş. 4.1’de verilen şekilde reaksiyonun gerçekleşmesi istenmektedir, ancak beklenenin tersine CO₂ ve H₂O oluşması da mümkündür uygun katalizörler ile istenen reaksiyona ait verimin yükseltilmesi çalışmaları sürdürülmektedir [20].



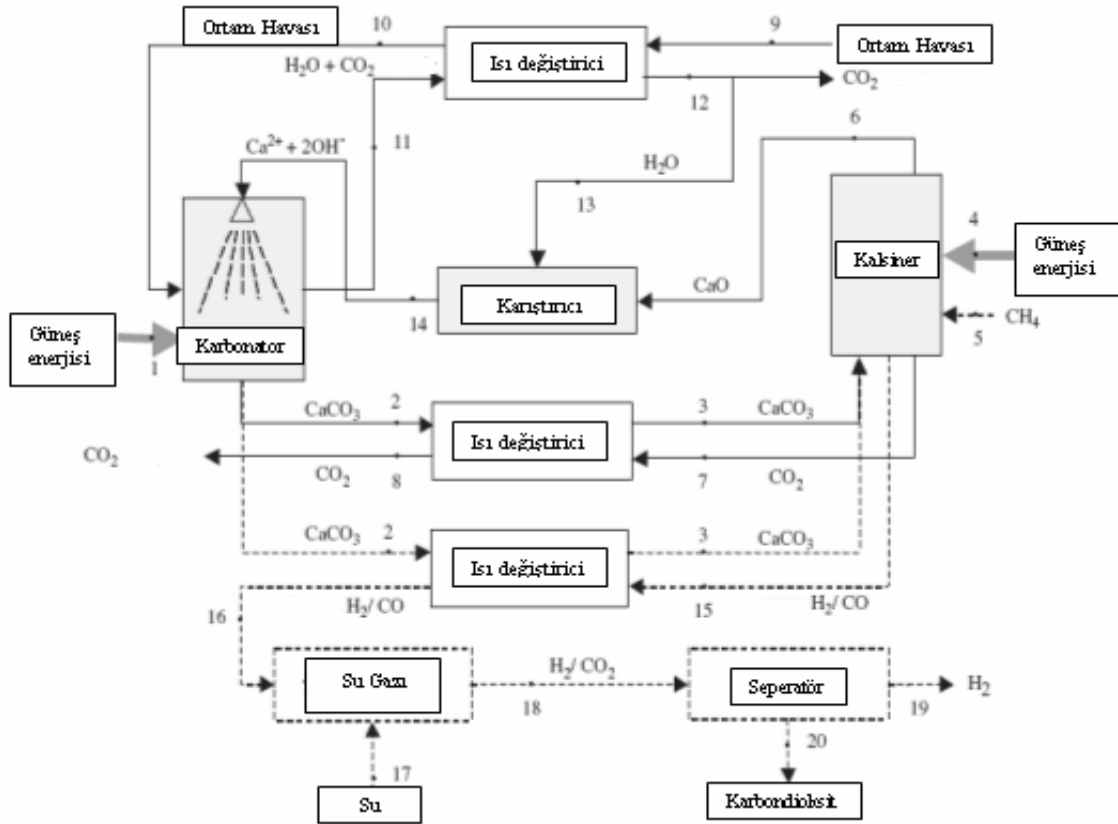
4.4. Katı Oksit Yakıt Hücreleri ile Hidrojen Üretimi

Son yıllarda çoğunlukla metanol’ün yakıt olarak kullanıldığı üretim proseslerinde 1 atm ve altındaki basınçlarda H₂ yakıt hücrelerinde üretilmektedir. Metanol’ün yanı sıra doğal gazın da kullanıldığı yakıt hücreleri ise daha çok hareketli araçlarda kullanılmaktadır. Bu yakıt hücrelerinin ürünleri olan H₂ ve CO’yu oksijenle reaksiyona sokarak kimyasal güç üretmeleri ve üretilen gücün fosil yakıtlara göre daha yüksek olması bu yakıt hücrelerine olan ilginin artmasını sağlamaktadır [21].

4.5 Güneş Enerjisi, CO₂ ve Ca(OH)₂ – CaCO₃ Döngüsü ile Hidrojen Üretimi

Nikulshina ve arkadaşlarının geliştirdiği bu üretim metodunda üç aşamalı çalışılmakta ve ilk aşamada aerosol tipte karbonlaştırıcı havadan CO₂ nin Ca(OH)₂ spreyi altında tutulması için kullanılmaktadır. Oluşan CaCO₃’ün kalsinasyon işlemi için güneş enerjisinden faydalanılır ve ısı olarak kalsinasyon fırınında muamele edilerek CaO ile saf CO₂ elde edilmesi ikinci aşamayı oluşturmaktadır. Üçüncü aşamada ise sentez gazı reaksiyonu ile CH₄’ün CO₂ ile reaksiyonu sonucu H₂ ve CO elde edilmektedir [22].

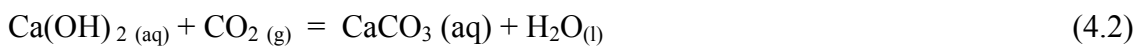
Bu metot ile hidrojen üretimine ait akış şeması Şekil 4.1’de verilmiştir.



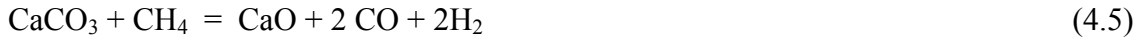
Şekil 4.1. CO₂ ve Ca(OH)₂ – CaCO₃ döngüsü ile hidrojen üretimi akış şeması

Açık havada CO₂'nin düşük derişimlerde olması ve çok yüksek hava hacimlerinin Ca(OH)₂ çözeltisinden geçirilme gereksinimi nedeni ile enerji üretim maliyeti oldukça yükselmekte bu nedenle fosil yakıtların yakılması ile oluşan ve genellikle kullanılmayan CO₂'in bu proste kullanılmasının uygun olduğu düşünülmektedir dolayısı ile CaCO₃ solüsyonu elde edilmesi için bu deneysel prosesin temel olarak güç santrallerinin ve endüstriyel yerleşim yerlerinin yakınında kurulması önerilir [22].

Bu çalışma metodu ile hidrojen üretimine ait reaksiyonlar Eş. 4.2, Eş. 4.3, ve Eş. 4.4'te verilmiştir.

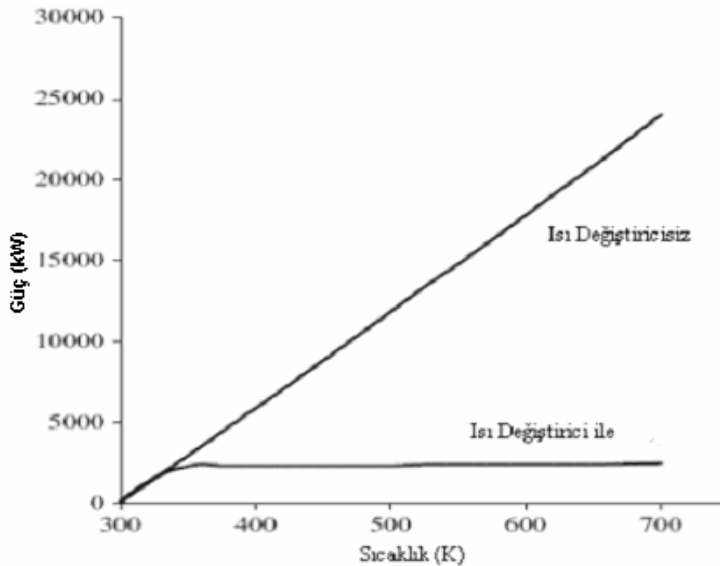


Temel olarak hedeflenen bu reaksiyonlara Eş.4.5'te verilen reaksiyon ile de ulaşılabilmektedir. Bu reaksiyon, kalsiyum karbonat çözeltisi içerisinde metan gazı geçirilerek gerçekleştirilebilmektedir. Tekrar kullanılmaya uygun kalsiyum oksit ise tek bir proses ile elde edilmiş olur [22].



Proses içerisinde CaCO_3 'ün CaO elde edilmesinde kullanılması aşamasında $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa çıkılması gerektiğinden NO_x , CO_x , SO_x ve diğer kirleticilerden kaçınmak amacıyla bu sıcaklığa çıkmak için konsantre güneş enerjisi kullanılmaktadır [22].

Karbondioksitin tutulması işlemi esnasında havadan elde edilen karbondioksitin reaksiyon verimi için kontrollü ısıtılması gerekmektedir. Bu ısıtma işlemi için gereken gücün endüstriyel ısı değiştiricilerden alınan gazlar ile doğal ortamdaki ısı değiştiricisiz olarak alınan gazlara ait uygun reaksiyon verimi için gerekli güç miktarları Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Açık havadan ve prosesten alınan CO_2 'in karbonasyonu için enerji gerekliliği

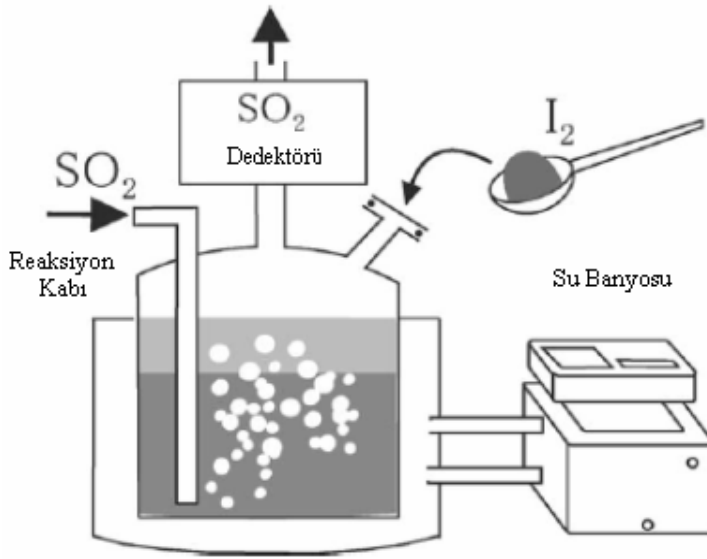
Açık havadan karbondioksit elde edilerek çalışılmasının karbonasyon aşamasında güç gerektirmesine karşılık, deneysel prosesin akış şemasından görüleceği gibi konsantre

Güneş enerjisi yalnız kalsinasyon aşamasında değil, karbonasyon aşamasında da kullanılabilmekte dolayısı ile bu enerji maliyeti de düşürülebilmektedir [22].

4.6. İyot - Sülfür Termokimyasal Su Ayrışma Yöntemi ile Hidrojen Üretimi

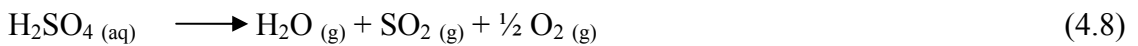
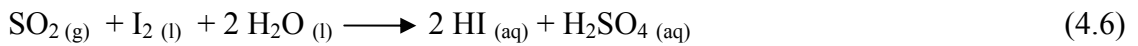
Bu çalışma için soğutmalı yüksek sıcaklık reaktörleri kullanılmaktadır. Kısaca HTGR şeklinde verilen bu reaktör tipindeki kükürt – iyot çalışmaları “S-I” olarak adlandırılmaktadır [23].

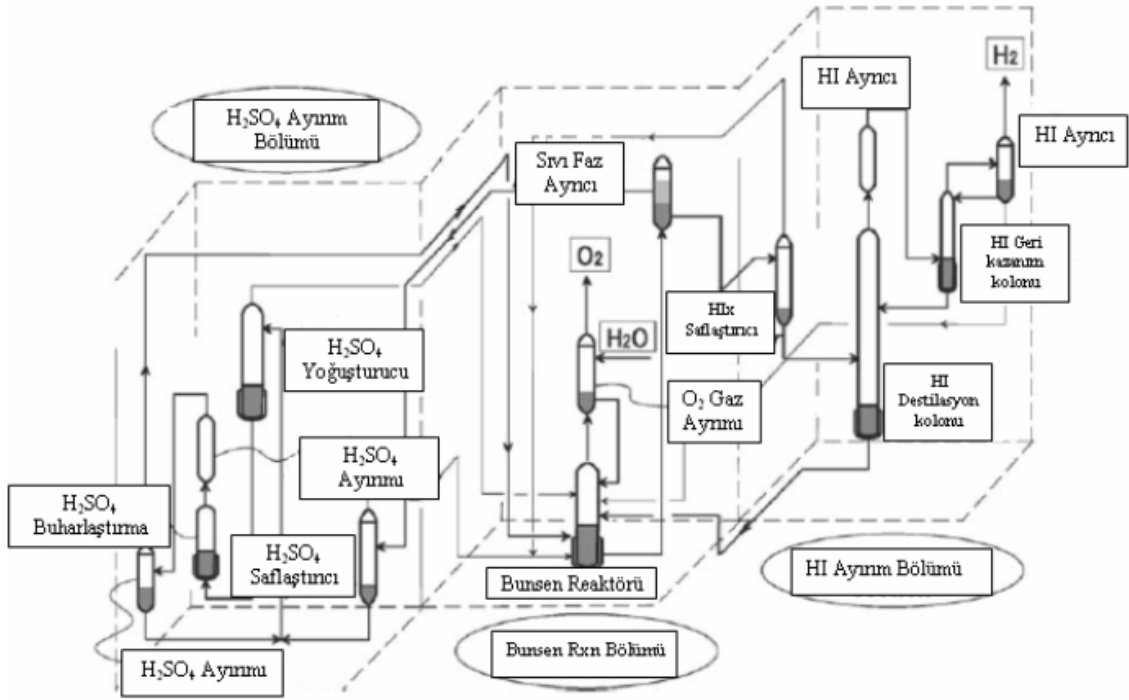
Temel reaksiyonun gerçekleştirildiği Bunsen reaksiyonuna ait sistem Şekil 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.3. Bunsen Reaksiyon Reaktörü

Bu yönteme ait temel çalışma reaksiyonları Eş. 4.6, Eş. 4.7 ve Eş. 4.8’de verilmiştir.





Şekil 4.4. Basitleştirilmiş akış diyagramı

Basamak basamak bunsen reaksiyonu ve oluşan HI ile H_2SO_4 ün ayrıştırılma proseslerini gösteren akış şeması Şekil 4.4'te verilmiştir.

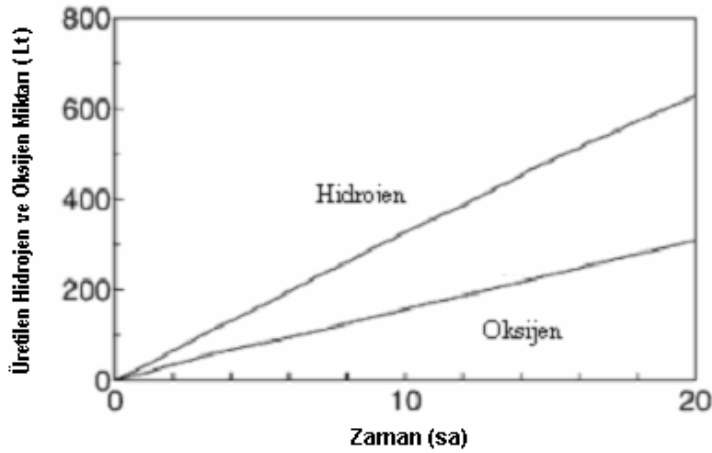
Cam materyal ve düzeneklerin kullanıldığı çalışma sistemi demonstrasyon amaçlı kapalı çevrim ile sürekli hidrojen üretmektedir. Bunsen reaksiyonu olarak tanımlanan reaksiyon gereği karışım halde HI, H_2SO_4 , I_2 ve H_2O bulunmaktadır.

Cam reaktör içerisinde bulunan saf su içerisine enjeksiyon ucu ile enjekte edilen gaz fazdaki SO_2 ile çözelti ile sisteme sıvı olarak eklenen iyot çözelti içerisinde reaksiyon vererek güçlü iki tür asit oluşumu gerçekleşmektedir. Asitlerin ayrıştırılması işlemi ikinci basamak olarak fazların ayrımı şeklinde gerçekleştirilmektedir [23].

Sıvı fazdaki HI nin hidrojen ve iyoda ayrıştırılması işlemi $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ de sıcaklıkta gerçekleştirilmekte ve hidrojen gazı ile iyot gazı elde edilmektedir. Sülfirik asidin ayrışması işlemi ise $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ de gerçekleşmekte ve su ile SO_2 gazı şeklinde ayrıştırılmaktadır.

Sistemden elde edilen iyot ve SO₂ tekrar reaktöre beslenmekte ve kapalı çevrim ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir.

Üretilen hidrojenin ve oksijenin zamanla oluşum miktarı Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Üretilen hidrojen ve oksijenin zamanla değişimi

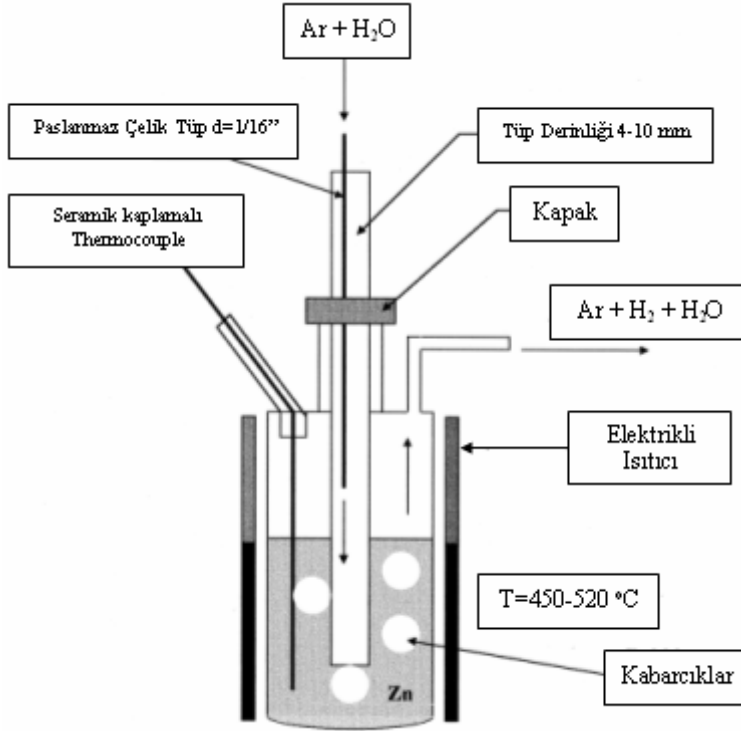
Deneysel çalışma esnasında üretimi gerçekleştirilen hidrojen miktarı 50 Lt/h olarak belirtilmiştir [23].

4.7. Çinko Tozu ve Su Buharı ile Hidrojen Üretimi

Berman A. ve arkadaşları 1-10 mikron partikül büyüklüğündeki Çinkonun eritilerek içerisinde Argon taşıyıcı gazı eşliğinde su buharı geçirilmesi ile hidrojen elde edilmesine çalışmışlardır.

Bu metotta su buhar fazında sisteme beslenmekte ve reaksiyon parametreleri olarak enjeksiyonun reaktör iç zeminine olan 2, 3, 4, 5 cm yüksekliklerde yapılması, 450, 500, 550, 600, 650 °C sıcaklıklarda reaksiyon dönüşüm oranlarının hesaplandığı çalışmalar yapılarak alınan su buharı ile çinkonun oksidasyonu reaksiyon dönüşümleri gözlemlenmiş ve deneysel veriler ile teorik reaksiyon verileri grafik halinde sunulmuştur [24].

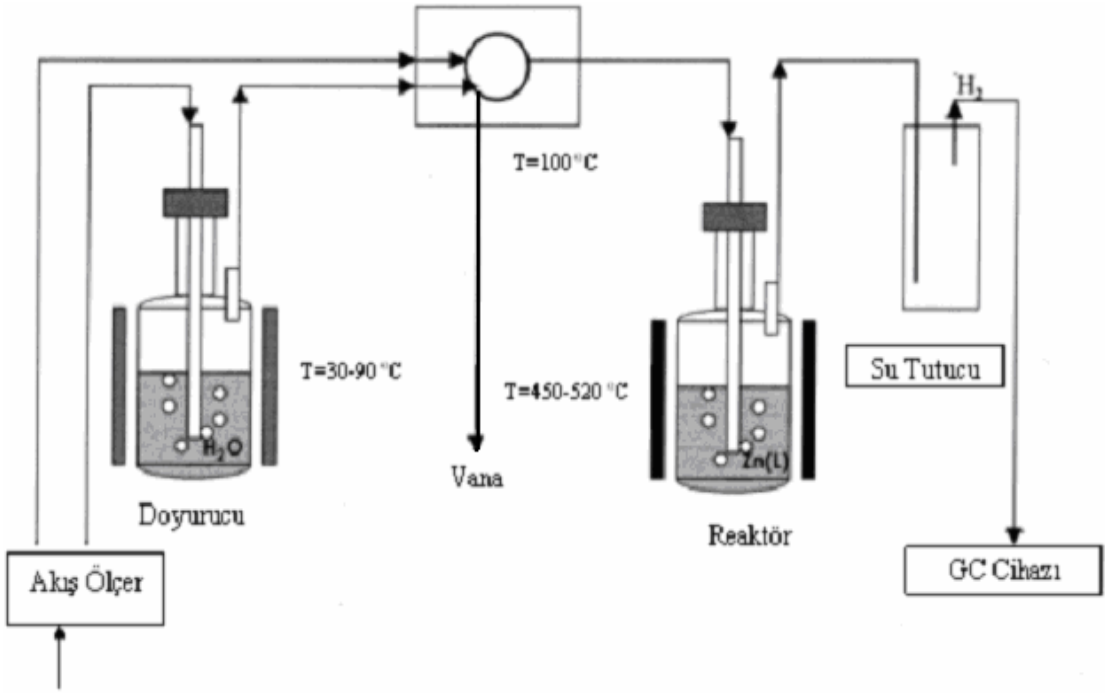
Bu çalışmaya ait reaktör sistemi Şekil 4.6’da verilmiştir.



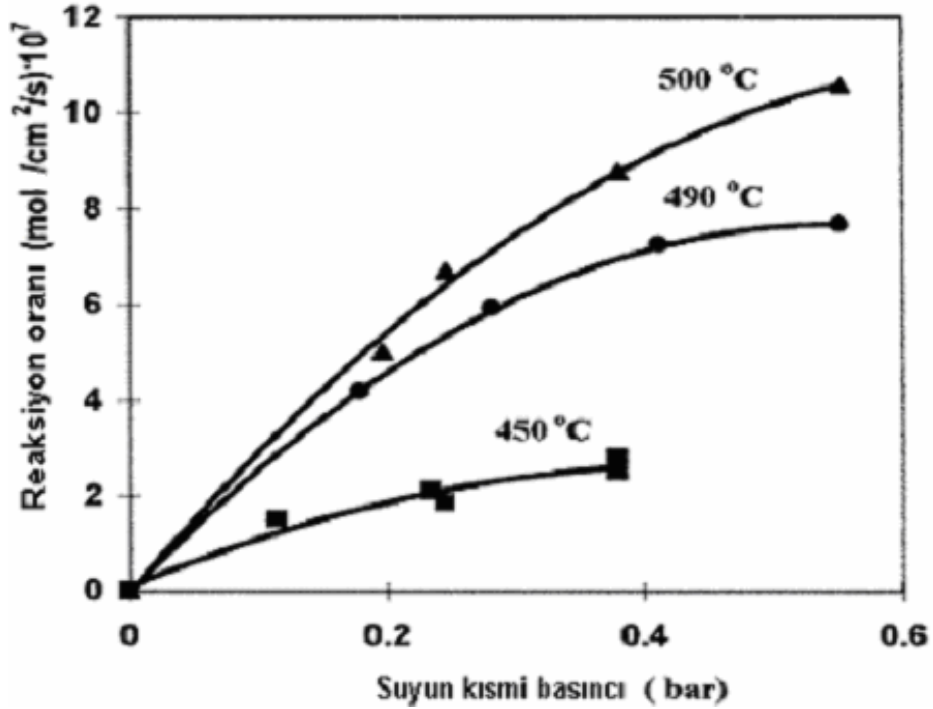
Şekil 4.6. Ayrıntılı reaktör çalışma sistemi

Bu çalışma içerisinde su buharının oluşturulması, kontrollü enjeksiyon için Argon gazı eşliğinde reaktöre su buharının beslenmesi ve eriyik çinko içerisinde geçirilerek suyun ayrışması reaksiyonu ve üründeki su buharının tutulması amaçlı su tutucu ve ürünün analiz edildiği GC sistemleri görülmektedir. Sistemin tamamını gösteren akış şeması Şekil 4.7’de verilmiştir.

Çinkonun 450 °C, 490 °C ve 500 °C sıcaklıklarda su buharı ile farklı su buharı kısmi basınçlarındaki reaksiyon gerçekleşme oranını gösteren grafik Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Sistem akış şeması [24].



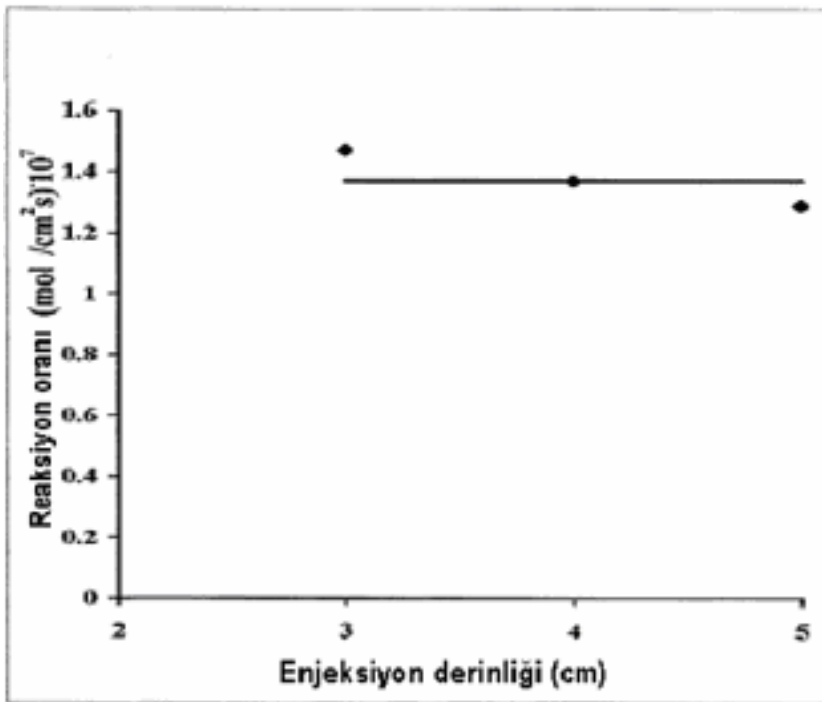
Şekil 4.8. 450, 490 ve 500 °C de suyun buhar basıncına göre reaksiyon oranları [24].

Bu çalışma esnasında değiştirilen parametrelerden su buharının Reaktör içerisine enjeksiyon derinliği değişimine karşılık çinkonun oksidasyonunun değişimi incelenmiş ve bu çalışmalar Şekil 4.9'da verilmiştir.

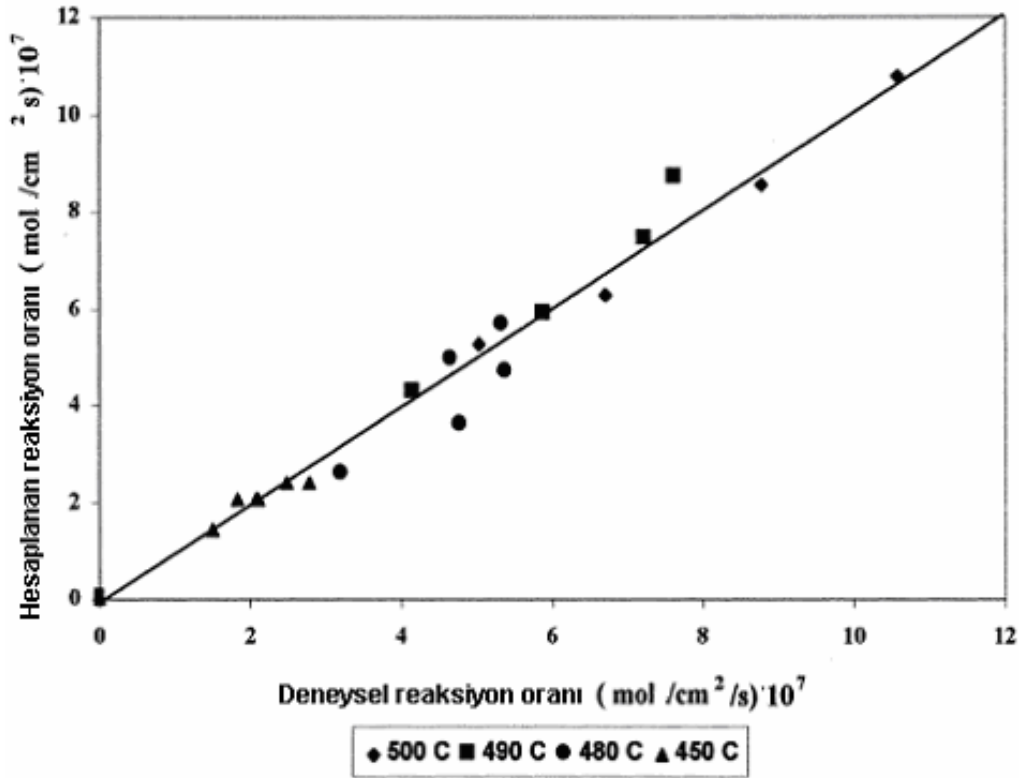
Grafikten görüleceği gibi reaktör zemininden uzaklaştırılan dolayısı ile reaksiyon yolu kısaltılan deneysel çalışmalarda çinkonun oksidasyon oranı düşmektedir.

Bu tez içeriğindeki deneysel çalışmalar için enjeksiyon derinliği verileri Şekil 4.9'da verilmiştir.

Bu çalışma verileri göz önünde bulunularak deneysel çalışmamızda reaktör maksimum reaksiyon yolu için reaktör zemininden 1 cm yükseklikte enjeksiyon yolu başlayacak şekilde reaktör tasarlanmıştır.



Şekil 4.9. 500 °C de Enjeksiyon derinliği ile reaksiyon dönüşüm oranı değişimi [24].



Şekil 4.10. Çinkonun deneysel ve teorik oksidasyonuna ait veriler [24].

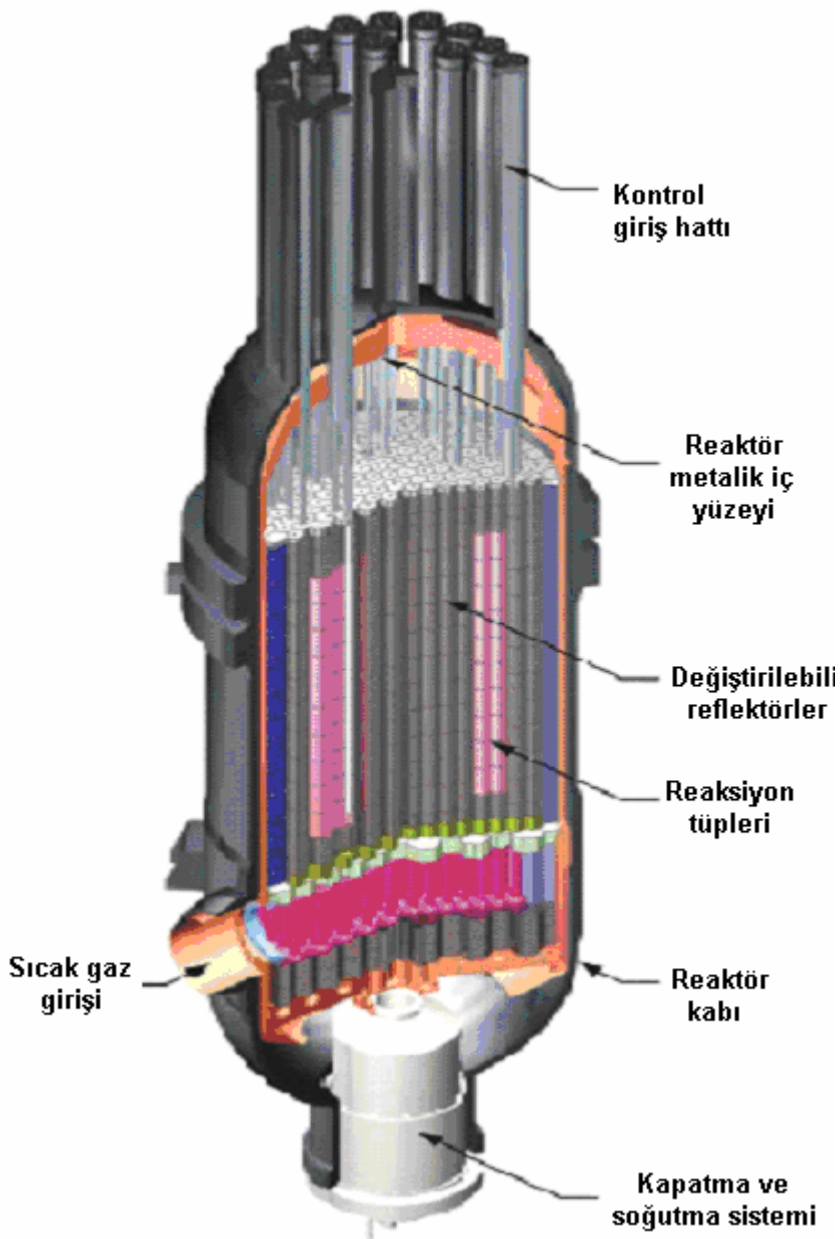
Reaksiyon için farklı sıcaklıklara ait dönüşüm oranlarının deneysel ve teorik olarak hesaplanan veriler ile mukayese edildiği grafik gösterim Şekil 4.10'da verilmiştir.

Çalışmanın deneysel verileri ile teorik olarak beklenen sonuçları itibariyle birbirine yakın sonuçlar verdiği Şekil 4.10'da görülmektedir.

4.8. Modüler Helyum Reaktörde Hidrojen Üretimi

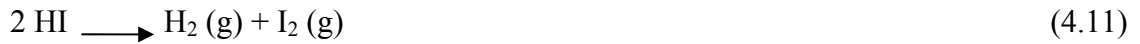
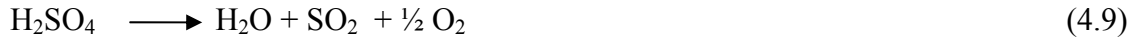
Modüler helyum reaktör (MHR) tipteki reaktörlerin temel avantajı birkaç üretim sistemini içerecek yapıda olmalarıdır. Bu reaktörlerde hidrojen üretimi için aynı proses içerisinde (SI) "Sulfur – Iodine" prosesi ile (HTE) "High Temperature Electrolysis" yüksek sıcaklık elektroliz prosesi birlikte işletilmektedir. Bu çalışmalar genel olarak sülfür-iyot bazlı hidrojen üretim metodlarındandır. Texas A&M Üniversitesinde ve Idaho ulusal laboratuvarında Nuclear Energy Research Initiative kurumu projesi ile

desteklenen SI çalışmalarının yanı sıra son zamanlarda birleşik yüksek sıcaklık elektroliz (HTE) uygulamaları ile hidrojen üretim alanlarında 600 MW güçte elektrik ve ısı enerjisi üretme çalışmaları yapılmaktadır [25].



Şekil 4.11. Modüler helyum reaktör [25].

Bu çalışmaya ait temel reaksiyonlar Eş. 4.9, Eş. 4.10 ve Eş. 4.11’de verilmiştir.



Helyum gazı taşıyıcılığında yüksek sıcaklık elektroliz yönteminin uygulanmasında ise Brayton çevrimi kullanılmaktadır bu çevrim gereği yüksek sıcaklıkta su buharının elektrolize tabi tutulması için SI çevriminde oluşan yüksek sıcaklıktaki su buharı kullanılmaktadır [25].

4.9. Sezyum Oksit ile Hidrojen Üretimi

Bu üretim metodunda $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ oksitleri kullanılmış ve üretim döngüsü gerçekleştirilmiştir. İki basamaktan oluşan bu çalışmanın birinci basamağında indirgenme şeklinde Eş. 4.12'deki reaksiyon gerçekleşir [26].



Çalışmanın ikinci aşamasını ise hidroliz oluşturmakta ve Eş. 4.13 ile verilen reaksiyon gerçekleşmektedir [26].



Cesium'un Ce^{+4} ten Ce^{+3} 'e indirgenmesi endotermik reaksiyon olup ilk basamakta gerçekleşmekte ve enerji ihtiyacı kontrollü inert atmosferdeki güneş kolektörlerinden sağlanmaktadır. Bu ilk basamağın çalışma sıcaklığı 2000°C ve 100-200 mbar dır [26]. Hidrojen üretiminin gerçekleştiği ikinci basamakta ise sabit yataklı reaktörde $400\text{-}600^\circ\text{C}$ aralığında hızlı bir kinetik reaksiyon olarak gerçekleşmektedir.

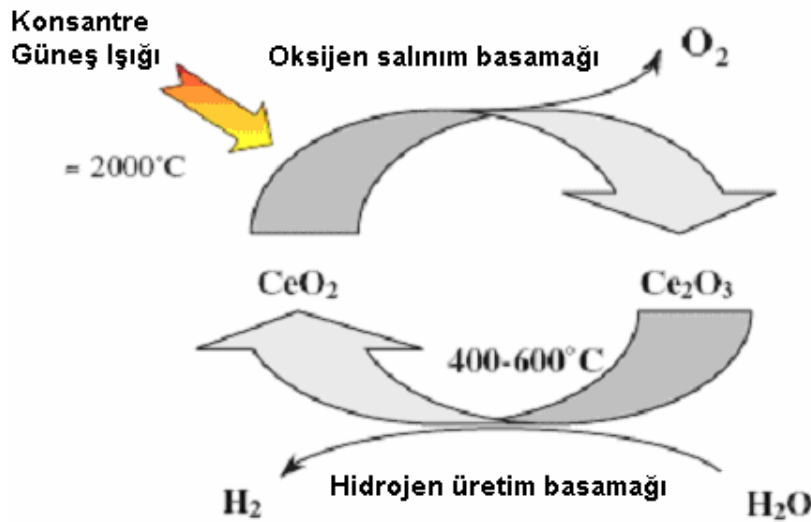
Cesium'un hidrojen üretim döngüsünde kullanılması nedeni ile sisteme hammadde olarak su, enerji olarak ise ısı verilmektedir. Üretilen hidrojenin saf halde ve CO , CO_2

gibi gazlar içermemesi önemli bir avantaj olup doğrudan yakıt hücrelerinde kullanıma uygundur.

Bu sonuçlardan dolayı sezyumoksitin iki basamaklı termokimyasal ayrışması hidrojen üretimi için ümit verici bir metottur [26].

Bu metoda ait her iki basamağın gösterildiği şema Şekil 4.12’de verilmiştir.

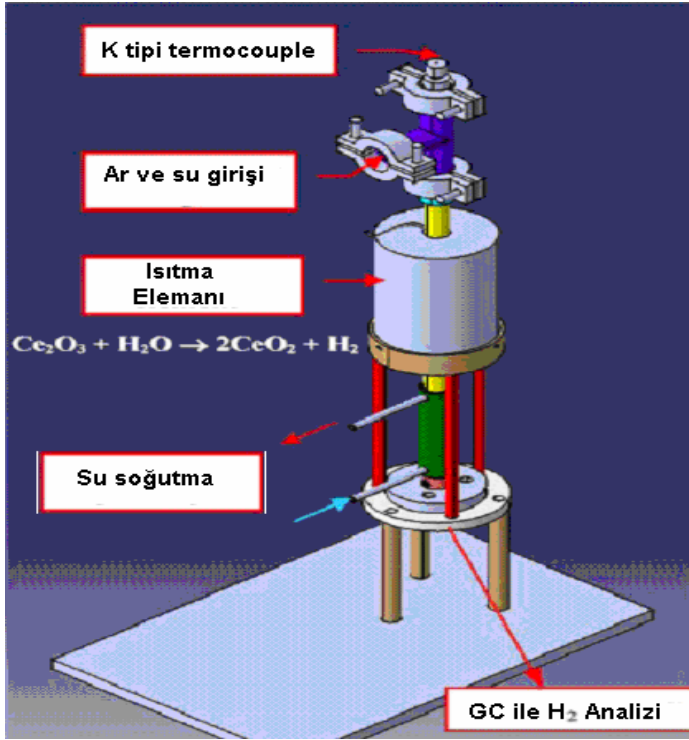
Fosil yakıtların fiyatlarının sürekli yükseliyor olması ve sera etkileri nedeni ile enerji taşınımında gün geçtikçe önemi artan hidrojenin değerlendirilme zorunluluşmaktadır.



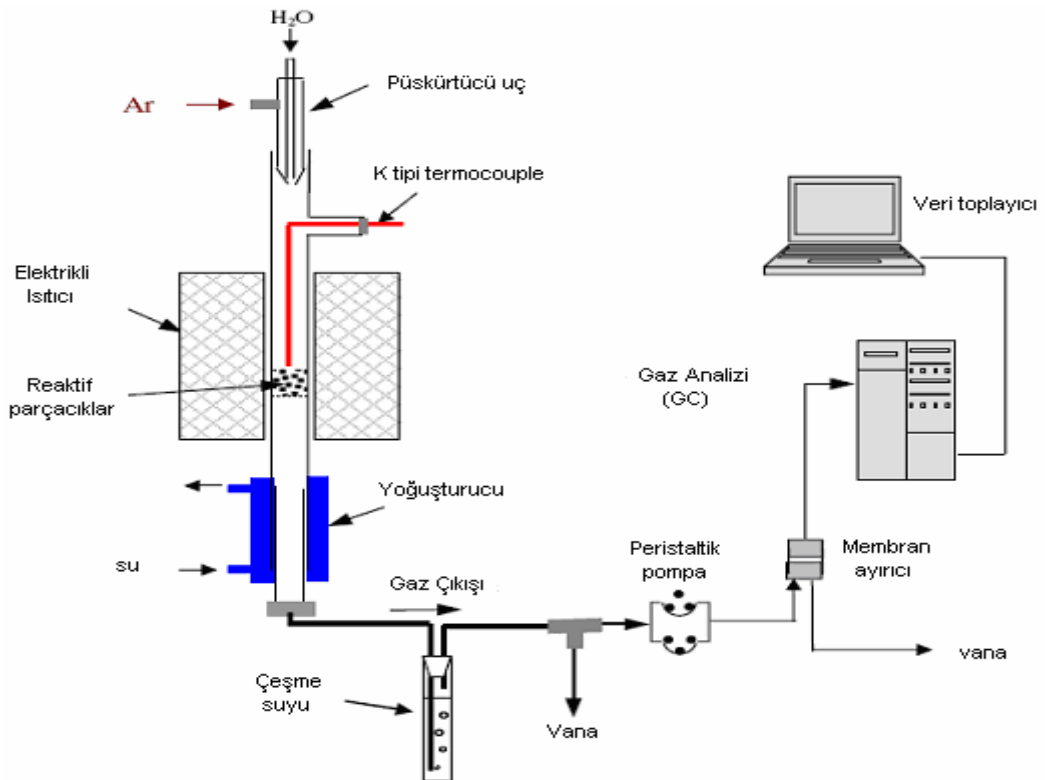
Şekil 4.12. Üretim temel akış şemasıdır [26].

Hidrojen üretiminin ilk basamağı olan suyun bir hidrojeninin alınması ile hidrojenin açığa çıkmasına ait çalışma düzeneği Şekil 4.13’te verilmiştir.

Bu deneysel çalışmaya ait sistemin ayrıntılı olarak belirtildiği akış şeması Şekil 4.14’te verilmiştir.



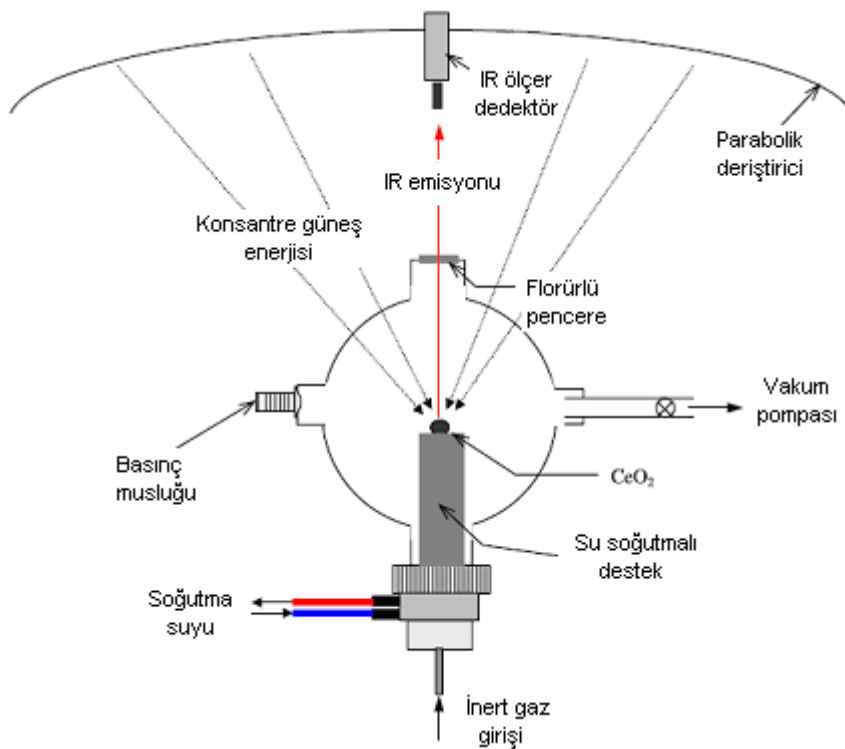
Şekil 4.13. Hidrojen üretimi basamağı [26].



Şekil 4.14. Hidrojen üretim aşamasının ayrıntılı şematik gösterimi [26].

Bu çalışma için bir proses içerisinde hem üretim hem de rejenerasyona ait bir metodun geliştirilmesi gereği vardır prosesin ikinci aşamasını uygulamak için elde edilen beyaz renkli CeO_2 nin yakılarak güneş ışınlarını absorbe edebilmesi için siyah renge dönüştürülmesi işlemide bulunmaktadır [26].

Metalin rejenerasyonu amaçlı olarak tasarlanan işlem şeması Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15. Rejenerasyon basamağına ait Ce_2O_3 'ün CeO_2 'e indirgenme şeması [26].

Çalışma için Ce IV kullanılmış ve hidrojen üretimi için 400-600 °C aralığında sabit yataklı ve elektrikli ısıtıcı ile ısıtılan reaktörde suyun ayrıştırılması reaksiyonu ile ilk basamak tamamlanmaktadır, ardından elde edilen Ce_2O_3 ün rejenerasyonu işlemi için pellet haldeki oksit pyrex sferikal malzemedan yapılmış inert ortam altında inert gaz beslemesi ve vakum uygulanması ile oluşan oksijen sistemden alınmaktadır. Bu işlem esnasında 1,5 m çaplı solar enerji toplayıcısı kullanılmış ve 1,600 W/cm² güç ile sağlanmaktadır [26].

5. HİDROJEN DEPOLAMA UYGULAMALARI

Hidrojenin etkin ve verimli kullanılabilmesi doğru ve ekonomik şekilde depolanabilmesine bağlıdır. Taşınabilir uygulamalarda depolamada hafiflik ve farklı şartlar altında güvenlik önem kazanmaktadır. Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür bileşikleri şeklinde depolanabilmektedir. Hidrür şeklinde depolama işlemi hem katı halde hem de sıvı halde depolama imkanı sunmaktadır. Farklı depolama yöntemleri ile hidrojen miktarı, hacimsel yoğunluk, enerji yoğunluğu bilgilerini içeren bilgiler hidrojen depolama uygulamaları bölümünde verilmiştir [27].

5.1. Hidrojen Depolama Yöntemleri

Hidrojenin depolama yöntemleri ve farklı depolama usullerine ait depolama kapasitesi ağırlıkça % hidrojen içeriği gibi verileri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Hidrojen depolama yöntemlerinin kıyaslanması [27].

Depolama tipi	Hidrojen miktarı % Ağırlık	Depolama kapasitesi g/ml	Yanma ısısının Enerji Yoğunluğu	
			Cal/g	Cal/ml
MgH ₂	7,0	0,101	2373	3423
MgNiH ₄	3,16	0,081	1071	2745
VH ₂	207	?	701	?
FeTiH _{1,95}	1,75	0,096	593	3245
TiFe _{0,7} Mn _{0,2} H _{1,9}	1,72	0,090	583	3050
LaNi ₅ He ₇	1,37	0,089	464	3051
R.E.Ni ₅ H	1,35	0,090	458	3050
Sıvı Hidrojen	100	0,070	33900	2373
Gaz Hidrojen (100 atm basınçta)	100	0,007	33900	244
N-Oktan	?	?	11400	8020

5.1.1. Sıvı olarak tanklarda depolama

Hidrojen yaklaşık 20 K ve 2 bar basınç altında sıvılaşmaktadır. Bu düşük sıcaklık için süper izoleli çift cidarlı tasarlanmış kaplar ile depolama yapılmaktadır. Bu sıvılaştırma ve taşınır hale getirme yöntemleri Japonya Almanya ve Amerika'da gösterim amaçlı olarak kullanılmaktadır. Yaygın kullanıma engel olan faktörler aşağıda belirtilmiştir [27].

- Depolama sistemlerinin yüksek hacmi
- Sıvı Hidrojen maliyetinin yüksekliği
- Hidrojenin buharlaşma kayıpları

Sıvı hidrojen tankları ağırlık olarak diğer yakıt depolarına göre fazlaca ağır olmamalarına karşılık hacim olarak büyüktürler örneğin bir sıvı Hidrojen (LH₂) deposu için 117 lt lik bir depo 65 kg tank ağırlığına ve sistem olarak 73 kg a ulaşmaktadır

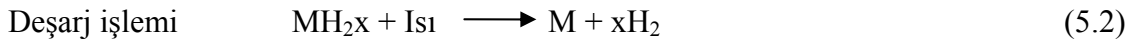
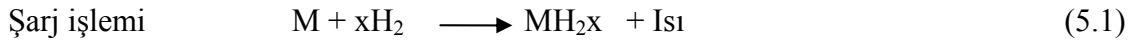
5.1.2. Gaz olarak tanklarda depolama

Gaz olarak depolama bazı ülkeler tarafından kullanılmış petrol ve doğal gaz mağaralarında, madencilik sektörüne ait kullanılmayan madenlerde halen gaz depolaması şeklinde yapılmaktadır. Fransa'da Baynes yakınlarında petrol ve doğal gaz mağarası içerisinde hidrojen depolanmaktadır. Difüzyon ve pompalama sisteminden kaynaklanan kayıplar yaklaşık gazın % 3'ü olmaktadır. Suni depolamaların yerleşim bölgeleri için önerilen depolama şekli olması ve kullanım kapasitesine uygun ölçülerde yapılması çalışmaları sürmektedir [27].

Hidrojenin doğal gazların depolandığı şekilde Alüminyum tanklar içerisinde 200 bar altında saklanması mümkün değildir bunun için 690 bar basınçta karbon /alüminyum depolama kabı ile depolanabilmekte ancak aynı amaçla kullanılacak bir başka yakıt deposundan yaklaşık 3 kat daha ağır ve 9 kat daha büyük olmaktadır [4].

5.1.3. Metal hidrürler şeklinde depolama

Hidrojenin metal hidrürleri şeklinde depolanması işlemi küçük hacimler için tercih edilmektedir. Metal alaşımları ile kimyasal bileşikleri şeklinde depolanabilen ve daha sonra sistemin ısıtılması şeklinde hidrojenin tekrar gaz haline getirildiği sistemlerdir. Şarj prosesinin egzotermik ve deşarj prosesinin endotermik olduğu reaksiyonlar Eş. 5.1 ve Eş. 5.2’de verilmiştir [4].



Reaksiyon hızının metal yüzey alanı ile doğru orantılı olduğu sistemler genellikle reaksiyon hızının artması için toz veya granül haldeki metal ile muamele edilirler. En çok kullanılan metaller Demir, Magnezyum, Nikel, Manganez ve Titanyumdur. Bu amaçla kullanılacak metalin seçiminde esas alınan kriterler aşağıda sunulmuştur.

- Fiyatının düşüklüğü
- Enerji yoğunluğunun yüksek olması
- Atık miktarının az olması
- Yüksek Hidrojen Absorbe kapasitesine sahip olması
- Gaz içerisinde bulunabilecek yabancı maddelere karşı drençli olması
- İşlem sonrası hacimsel genişlemenin düşük olması

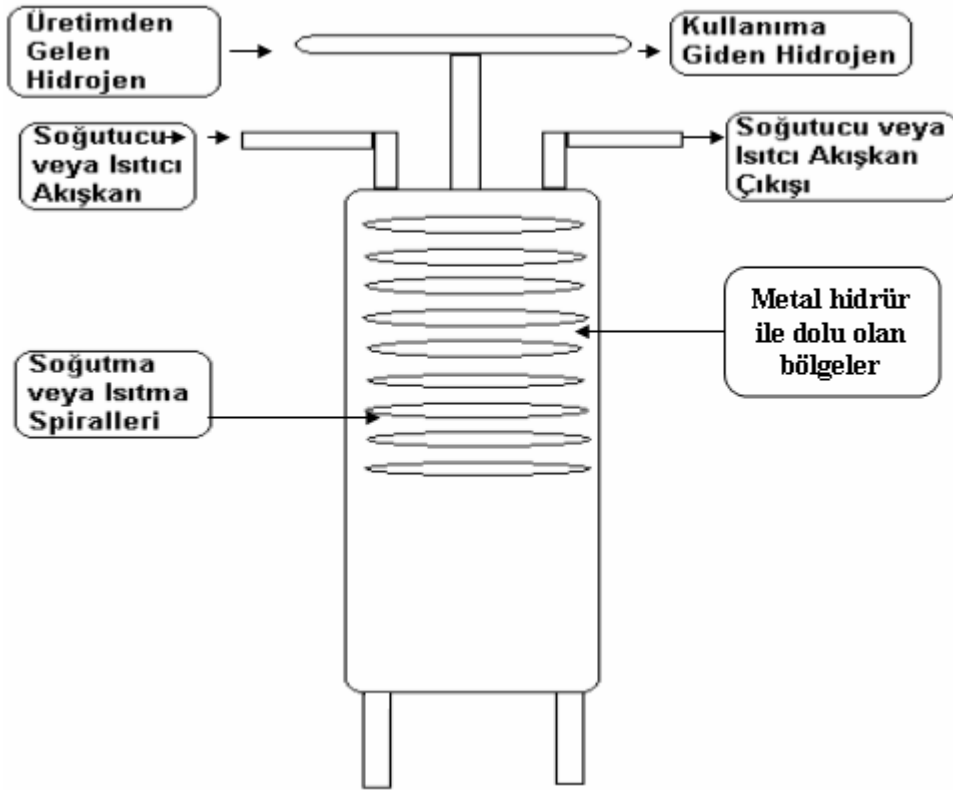
Hidrür şeklinde depolama uygulamaları için kullanılmakta olan farklı alaşımların hidrojen depolamadaki performansları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Hidrür depolamada kullanılan alaşımların performans kıyaslamaları [27].

Hidrürü Maddeler	100 g metale düşen Hidrür miktarı (g)	Diğer Gazların Etkisi (Su ve Oksijen)	Absorbsiyon nisbi oranları
LaNi ₅	1,52	Az	Hızlı
LaCuNi ₄	1,3	Az	Hızlı
La _{0,7} Ce _{0,3} Ni ₅	1,6	Az	Hızlı
MmCO ₅	0,67	Az	Hızlı
MmNi ₅	1,5	Az	Hızlı
Mm _{0,85} Ce _{0,15} Ni ₅	1,5	Fazla	Hızlı
Vanadyum	5,9	Fazla	Hızlı
Niyobyum	2,1	Fazla	Hızlı
Magnezyum	7,6	Fazla	Hızlı
FeTi	1,8	Fazla	Hızlı
Mg _{0,93} Ni _{0,07}	5,7	Fazla	Hızlı
V(Si%0,93)	5,6	Fazla	Hızlı

Hidrojenin metal hidrürleri şeklinde depolama amaçlı olarak tasarlanan ve kullanılan yatay ve dikey tiplerde tanklarda depolanması güncel uygulamalardandır.

Hidrojen depolama uygulamaları için Şekil 5.1’de örnek tank verilmiştir. Sistem hidrojen gazının ısı etkisi ile tanka beslenmesi sonrası kimyasal bağlanma ile depolanması ve kullanım amaçlandığında ise yine ısı işlem vasıtasıyla tersine işlem uygulanarak hidrojenin açığa çıkması ve çıkış hattından alınması şeklinde kullanılmaktadır.



Şekil 5.1. Dikey tip metal hidrür depolama tankı [4].

Metal hidrürler şeklinde depolama işleminin gram metal başına depolanan hidrojen hacminin ağırlıkça % 0-5 ila 2 arasında olması bu yöntemin yüksek depolama verimi sunmadığı için mobil kullanımlar için uygun olmadığı gerçeğini ortaya koymaktadır. Ayrıca bu yönteme esas olan Hidrojenin safsızlık içerme ihtimali metal yapının tekrarlı şarj deşarj işlemleri sonrası ciddi performans kaybını netice vermekte ve metal yapının değişim gerekliliği nedeni ile kullanımlarını sınırlandırmaktadır [4].

5.1.4. Sodyum alanatlarda depolama (NaAlH_4)

Hidrojen depolamada bir diğer yöntem olan Alanatların kullanımın şekilleri de yine toz olarak kullanımdır. Genel olarak sodyum alüminyum hidrürü üzerinde durulmaktadır ancak sodyum lityum alüminyum hidrür gibi daha kompleks alanatları konu alan çalışmalar da yapılmaktadır. Sodyum alanat ile ağırlıkça toplam % 7,4 hidrojen depolanabilmekte ama alanattan geri alınan normal koşullarda ağırlıkça %5,55 düzeylerinde kalmaktadır [4].

5.1.5. Sodyum bor hidrür esashı depolama

Bor elementinin yapısal özelliği nedeni ile çok hidrojen bağlayabileceği üzerine son yıllarda birçok çalışma yapılmaktadır. Bu amaçla sodyum bor hidrür kullanımı esas alınmaktadır. NaBH_4 katı halde ağırlıkça % 10,5 hidrojen içermektedir. Su ve NaOH ilavesi ile sodyum bor hidrür birlikte kullanılarak NaBH_4 'ün sıvı içerisindeki oranı ağırlıkça % 20-35 arasında olabilmektedir [4].

Sodyum bor hidrür'ün depolamada tercih edilmesinin en önemli nedeni depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesidir. NaBH_4 'ün hidrojen depolamada yaygın olarak kullanılabilmesi için geri dönüşümünün nispeten basit ve ekonomik tercihen ayrıştırma gerektirmeyen yöntemlerle gerçekleştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

5.1.6. Nanotüplerde depolama

Grafit tabakaların tüp şekline dönüştürülmesi ile elde edilen Karbon nano tüpleri, çapları birkaç nanometre veya 10-20 nano metre mertebesinde boyları ise mikron civarındadır. Nano tüpler tek cidarlı olarak üretilebileceği gibi çok duvarlı tüplerde üretilebilmektedir. Çeşitli ilavelerle oluşturulan, Li-K içeren nanotüpler de mevcuttur. Hidrojenin nanotüplerde depolanması iki şekilde gerçekleşmektedir. Fiziksel depolamada hidrojenin tamamı geri alınabilmekte ancak kimyasal depolamada ise ancak çok yüksek sıcaklıklara ulaşıldığında geri kazanım gerçekleşmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar karbon nanotüplerinde % 4 ila 14 arasında hidrojen depolanabildiğini göstermiştir [4].

Karbon nanotüplerinin hidrojen depolama kapasitesi tek veya çok duvarlı yapılar olmasına ve tüplerin kapalı veya açık olmasına tüp ölçülerine ve tüp yüzeylerinin aktifliğine göre değişiklik göstermektedir.

6. MATERYAL VE METOT

6.1. Termokimyasal Yöntem ile Hidrojen Üretiminde Materyal Seçimi

Deneysel çalışmamızda, termokimyasal metot kullanılarak çinkonun oksidasyonu yöntemi ile hidrojen üretimi amaçlanmıştır. Bu konu üzerinde çalışma yapmamıza temel teşkil eden araştırmalarımıza ait bilgiler aşağıda sunulmuştur.

Hidrojen üretimi için üçüncü ve dördüncü bölümlerde ayrıntıları verilen birçok farklı kaynaktan yararlanan farklı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler arasında temel materyal olarak suyun kullanıldığı sistemler suyun sınırsız kaynak kabul edilmesinden dolayı hammadde maliyetleri açısından en avantajlı olan yöntemlerdir. Çalışmamızda suyun ayrışma reaksiyonu ile hidrojenin elde edildiği termokimyasal metotlar üzerinde durulmuştur.

Suyun ayrışma reaksiyonu ile hidrojen üretimi çalışmalarında termokimyasal metotlar ile hidrojen üretim çalışmaları sürmektedir. Bazı metaller su ile soğukta reaksiyon vererek oksit haline gelirken hidrojen gazı açığa çıkarmaktadırlar. Toprak alkali metaller olan bu elementler sodyum, potasyum, lityum, sezyum ve rubidyum elementleridir ancak bu elementler doğada metalik formda bulunmazlar ve suyu ayrıştırma reaksiyonu için saflaştırılarak kullanılmalrı gerektiğinden diğer metaller ile kıyaslandıklarında ekonomik değildirler. Sıcaklık etkisi ile reaksiyon oluşumu için diğer bazı metaller incelendiğinde ise kurşun ve bakır metallerinin yüksek sıcaklıkta oksitlenen ancak suyu ayrıştırma reaksiyonu vermeyen metaller olduğu, buna karşın yüksek sıcaklıkta su buharını tersinir bir reaksiyon ile ayrıştırarak hidrojen açığa çıkararak oksitlenen elementlerin ise çinko, magnezyum, krom, demir, nikel ve kobalt olduğu görülmektedir [5].

Çalışmamızda Çizelge 6.1'de görülebileceği üzere erime noktasının diğer metallere göre düşük olmasından dolayı daha az enerji ile suyu ayrıştırma reaksiyonu verebilen, temini ve endüstride kullanım oranı yüksek olan çinko metali seçilmiştir. Çinko

elementinin seçiminde, hidrojen üretimi sonrası oluşan çinko oksit formundan tekrar metalik çinko formuna rejenerasyonuna ait hidrometalurjik yöntemler ile kolaylıkla dönüştürülebilir olması da etkili olmuştur.

Çizelge 6.1’de erime ve kaynama sıcaklıkları açısından mukayese edilen bazı metallerin erime ve kaynama sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 6.1. Bazı elementlerin erime ve kaynama sıcaklıkları

Element Adı	Erime Noktası	Kaynama Noktası
Krom	1857 °C	2672 °C
Demir	1535 °C	2750 °C
Bakır	1083 °C	2567 °C
Gümüş	961 °C	2212 °C
Magnezyum	639 °C	1090 °C
Altın	1064 °C	2807 °C
Alüminyum	660 °C	2467 °C
Çinko	419 °C	907 °C

6.2. Reaktör Seçimi

Çalışmalarda kesikli tip reaktör kullanılmış olup, imal malzemesi olarak çinko ile yüksek sıcaklıklarda çalışmaya uygun mekanik ve termal özelliklere sahip paslanmaz çelik malzemeden yaptırılması uygun görülmüştür. Reaksiyonun yüksek sıcaklıkta gerçekleşiyor olması ve suyun çinko ile reaksiyonunun yüksek oranda olması için reaktör tabanından enjeksiyon yapmaya uygun paslanmaz çelik bir enjeksiyon hattı sisteme eklenmiştir.

Reaktörün içerisinde oluşacak reaksiyon gereği yüksek basınçlar oluşması ihtimali nedeni ile uygun bağlantı elemanları kullanılarak sistem giriş ve çıkışları Şekil 6.1’de gösterildiği şekilde dizayn edilmiştir.

Reaktör içerisinde oluşan reaksiyonlar Eş. 6.1 ve Eş. 6.2’de verilmiştir.



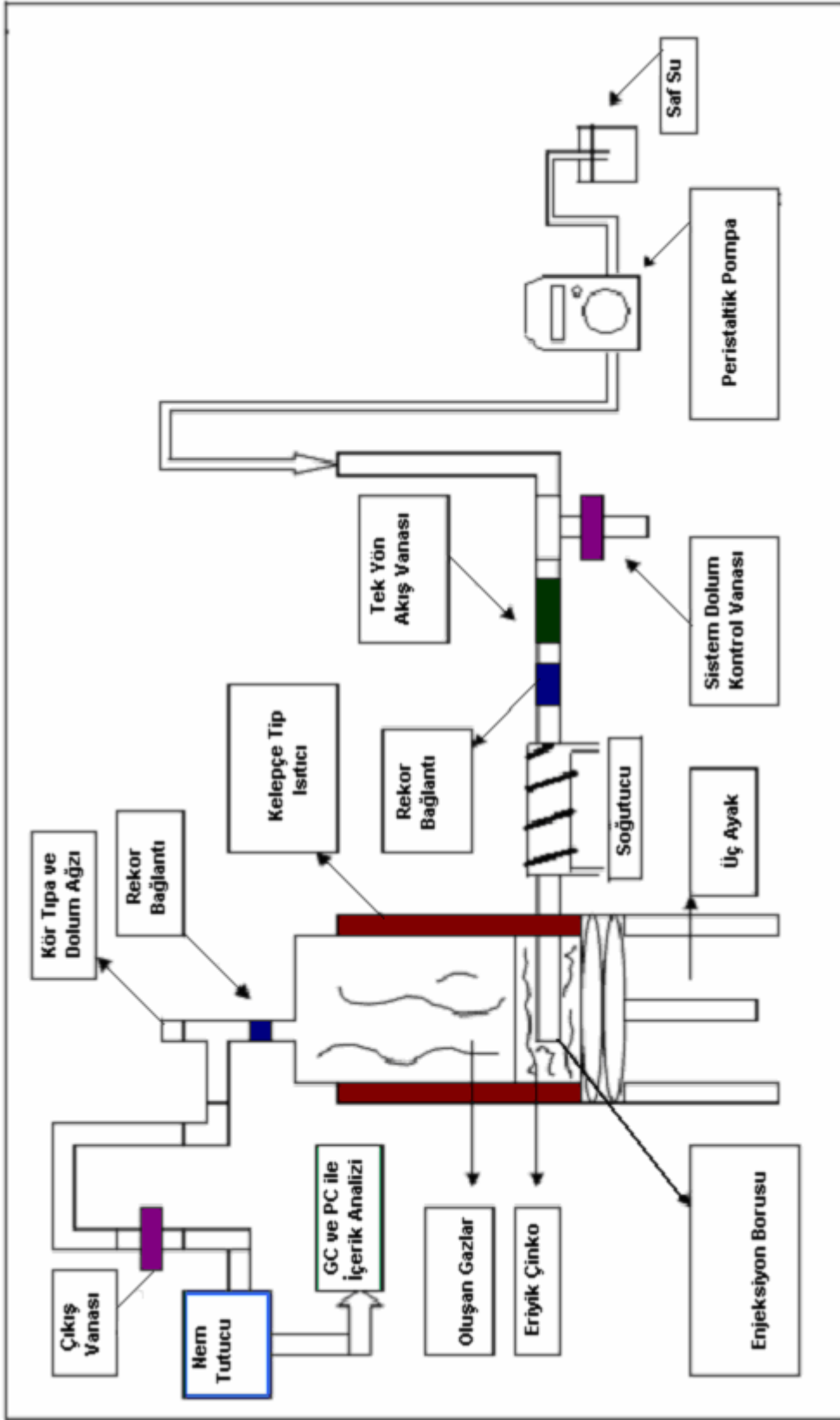
Eş. 6.2 ile verilen reaksiyon Eş. 6.1 ile verilen reaksiyon sonrası oluşan çinko oksidin sisteme giren ve reaksiyona girmeyen su ile tepkimesi sonucunda oluşmaktadır.

6.3. Deneysel Sistem Karakterizasyonu

6.3.1. Çinkonun su ile oksidasyonu sonucu hidrojen üretimi sistem tasarımı

Suyun çinko metali kullanılarak ayrışma reaksiyonu ile kontrollü olarak hidrojen elde edilmesi deneyi için sırasıyla peristaltik pompa, sıvı iletim hattı, ısı değiştirici, tek yön vanası, vakum musluğu, rekor bağlantı, enjeksiyon borusu, enjeksiyon borusu soğutma sargısı, reaktör, reaktörün ısıtılması için kelepçe ısıtıcı, ısıtıcı sistemini kontrol etmek üzere termostat, K tipi ısıl-çift, sistem ısıtıcı akımını kontrol eden kontaktör, reaktör çıkışı rekor bağlantı, gaz iletim hattı, çıkış vanası, termometre, nem tutucu kolon, gaz numune alma kabı, gaz kromatografi cihazı için örnekleme enjektörü, gerekli aksesuarlar ile gaz kromatografi cihazı ve veri analizi için bilgisayar sistemi kullanılmıştır.

Sisteme ait ayrıntılı işleyiş şeması Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1. Su beslemesi ve çinko oksidasyonu ile hidrojen üretimi sistemi

Şekil 6.1’de verilen çalışma sistemine deiyonize saf su Masterflex marka Series I model peristaltik pompa vasıtası ile kontrollü debilerde enjekte edilmektedir. Su enjeksiyonu öncesi iletim hattında bulunan havanın alınması için vakum musluğu bulunmaktadır. İletim hattı üzerinde suyun veya yüksek sıcaklık ile oluşabilecek su buharının enjeksiyon yönüne doğru kaçmaması için tek yön vanası hatta dahil edilmiştir. Reaktöre kaynaklı olan enjeksiyon hattı kolaylıkla bağlamaya ve sökmeye imkan vermesi için rekor bağlantı ile bağlanmıştır. Bu bağlama şekli reaktörün sistemden sökülerek temizlenmesi işlemlerinde kolaylık sağlamıştır. Enjeksiyon borusunun soğutulması ve suyun gaz fazına reaktör öncesi mümkün olduğunca az geçmesi için enjeksiyon borusu çevresine içerisinden musluk suyu geçen bakır sargı ilave edilmiştir. Reaktörün 800 W gücünde kelepçe tipi ısıtıcı kullanılarak istenilen sıcaklığa gelmesi temin edilmiştir. Reaktör ısıtıcısının sıcaklığa bağlı olarak kontrol edilebilmesi için Gemo marka termostat ve yüksek akımlarda elektriksel anahtar görevi yapan Gemo marka kontaktör kullanılmıştır. Termostata bağlanan ısıl-çift çalışma sıcaklık aralığının 700 °C lere kadar çıkması nedeni ile “K” tipinde seçilmiş ve termostata K tipi girişi yapılarak sıcaklık ölçümleri alınmıştır. Reaktör çıkışında reaktörün kolay temizlenebilmesi için çıkış rekor bağlantısı kullanılmıştır, bu bağlantı ile reaktöre çinko yüklemesi kolaylaşmaktadır. Sistem gaz çıkış vanası, istenen çinko oksidasyonu oluncaya kadar sisteme hava girişini engellemekte ve sistemde oluşan su buharı içeren hidrojen gazının kontrollü alınmasını temin etmektedir. Çıkan gazın çıkış sıcaklığı ölçümü için Greiner marka termometre kullanılmıştır. Çıkış gazın içerisinde bulunan ve GC sisteminde kolona zarar verebilecek olan suyun tutulması gerekmektedir, bu amaçla her iki ucu cam yünü ile desteklenmiş silika dolgulu cam kolon kullanılmıştır. Kolondan alınan nemi tutulmuş gaz, numune alma şişesine ulaşmakta ve buradan GC cihazı için gaz enjektörü ile numune alınmaktadır. Numune şişesinden çıkan gazın çıkış debisini ölçmek için düşük debilerde kabarcıklı akış ölçer yüksek debilerde ise sırasıyla 2 Lt / dakika ve 25 Lt/dakika ölçüm aralıklarına sahip rotametreler kullanılmıştır.

Çalışma boyunca, gaz numune şişesinden farklı debilerde ve farklı sıcaklıklarda elde edilen gaz numunelerinin içeriklerinin gaz kromatografi cihazı ile analizleri yapılmıştır.

Bu analizlere ait sonuçlar deneysel bulgular ve tartışma bölümünde verilmiştir. Sistemimiz içerisinde saf su peristaltik pompa vasıtası ile yüksek sıcaklıkta erimiş çinko içeren reaktöre beslenmektedir. Bu esnada reaktör içerisindeki erimiş çinkonun enjeksiyon hattı kısmına kaçmaması için sistem besleme borusu 5⁰ açılı olarak sabitlenmiş ve çinkonun enjeksiyon borusundan su besleme hattına doğru kaçması engellenmiştir.

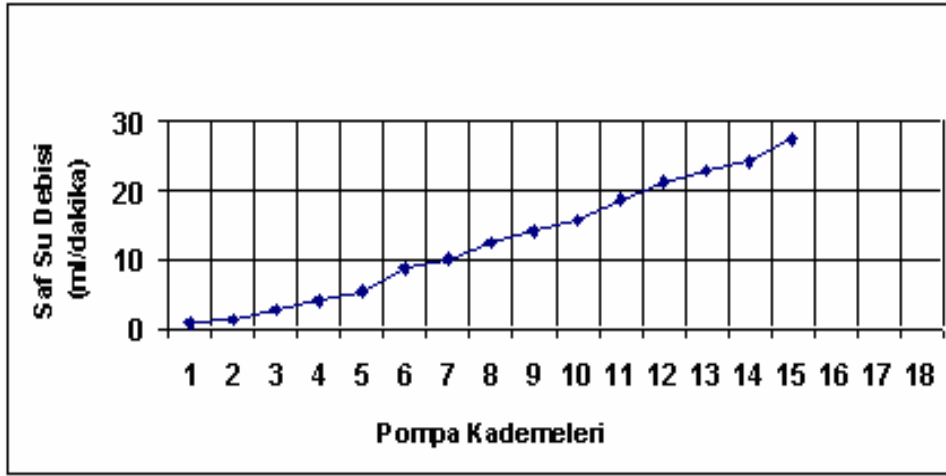
Reaktör içerisinde yüksek çinko oksidasyonu olması planlanmıştır. Bu uygulama için reaksiyon yolunun mümkün olduğunca uzun olduğu enjeksiyon sistemi seçilmiştir.

Reaktörün yüksek sıcaklıklara çıkabilmesi için cam yünü ile izolasyonu yapılmış ve izolasyon malzemesini muhafaza için üzerine Alüminyum folya kaplanmıştır. Reaktörün yüksek sıcaklıklara çıkması nedeni ile bağlantı elemanlarının sızdırmazlığını sağlayan keten ve teflon gibi maddeler sıcaklığın etkisi ile yanmaktadır. Sızdırmazlığı ortadan kaldıran bu sorunu çözmek için sistem girişindeki enjeksiyon hattı üzerine içerisinde soğutma suyu geçirilmekte olan bakır borudan sargı yapılarak hattın soğutulması temin edilmiş bu sayede sistem sızdırmaz hale getirilmiştir.

Sistemin su girişi kısmının soğutma suyu ile soğutulması nedeni ile yüksek su buharı basınçları oluşmasının önüne geçilmiş ve sisteme taşıyıcı gaz eşliğinde su buharı enjeksiyonu olmaksızın doğrudan su enjekte edilebilmiştir. Bu şekilde taşıyıcı gaz ile enjeksiyon gereği ortadan kalkmıştır.

Su tutucudan geçen ve gaz numune şişesinde toplanan gaz numunesinden gaz enjektörü ile numune alınarak SRI marka 8610 C model TCD dedektöre sahip gaz kromatografi cihazına enjeksiyonu yapılarak elde edilen gazın içerik analizleri yapılmıştır.

Su ile çinkonun oksidasyonu çalışmasında kullanılan Musterflex marka series I model peristaltik pompanın farklı kademeleri için saf su akış debilerini gösteren grafik Şekil.6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2. Peristaltik pompa kademeleri ve saf su akış debileri.

Reaktörün başlangıç koşullarına uygun hacimde çinko kullanılarak doldurulması, reaktördeki enjeksiyon borusunun ve istenen eriyik çinko yüksekliği için gerekli çinko miktarının ve gerekli reaktör iç hacminin hesaplanması, reaktör temizliği için kullanılacak hacmin hesaplanması için yapılan ön çalışmalar ve hesaplamalar Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Reaktöre ait ölçüler

Reaktör et kalınlığı	2 mm
Reaktör yüksekliği	76 mm
Reaktör çapı (dıştan dışa)	170 mm
Reaktör içi enjeksiyon borusu uzunluğu	64 mm
Enjeksiyon borusu kalınlığı	24 mm
Reaktör dışı Enjeksiyon borusu uzunluğu	186 mm
Enjeksiyon borusu et kalınlığı	1,2 mm
Enjeksiyon borusu delik sayısı	9
Enjeksiyon delik çapı/adet	1,5 mm
Enjeksiyon borusundaki deliklerin pozisyonu	Reaktör tabanına doğru
Reaktör içinde istenen sıvı çinko yüksekliği	40 mm

Bu amaçla Çizelge 6.2’de verilen fiziksel veriler kullanılarak aşağıdaki hesaplamalar yapılmıştır.

Toplam reaktör hacmi: V_t

$$V_t = \pi r^2 h$$

$$V_t = 3,14 * (3,6)^2 * 16,6 = 675 \text{ cm}^3.$$

Reaktör içerisindeki enjeksiyon borusunun kapladığı hacim için

$$V_{\text{Enj.B.}} = 1,25^2 * 3,14 * 6,2 = 30,4 \text{ cm}^3$$

Reaktör içerisinde 40 mm yükseklikte Zn için gerekli sıvı çinko miktarı için:

$$M_{\text{Zn}} = ?$$

Reaktör taban alanı için $A_R = \pi r^2$ denkliğinden

$$A_R = 40,7 \text{ cm}^2 \text{ ve } 4 \text{ cm reaksiyon yolu için gerekli reaktör hacmi ise}$$

$$V_{\text{rxn}} = \pi r^2 h \text{ denkliğinden } V_{\text{rxn}} = 40,7 * 4 = 162,8 \text{ cm}^3 \text{ tür.}$$

Enjeksiyon borusunun reaktör içinde kalan ölü hacmi düşülürse

$$V_{\text{rxn}} = 162,8 - 30,4 = 132,4 \text{ cm}^3 \text{ tür bu hacim için gereken Zn miktarı için}$$

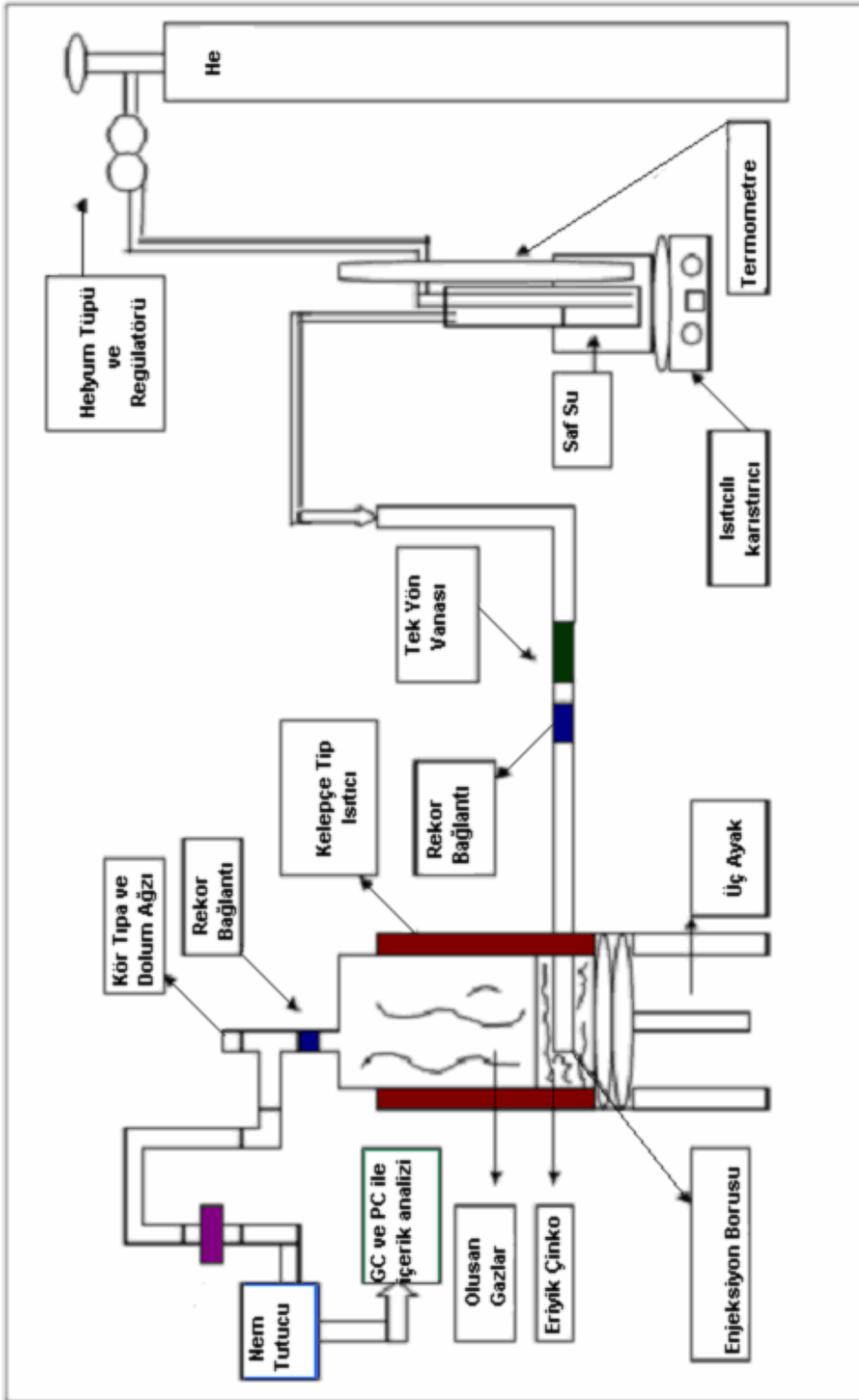
$$D_{\text{Zn}} = 7,113 \text{ g / cm}^3 \text{ ise}$$

$$M_{\text{Zn}} = 941,76 \text{ g}$$

Her bir deney için 40 mm yüksekliğinde reaksiyon yoluna ulaşmak amacıyla sisteme 942 g Çinko yüklenmesi gerekmektedir.

6.3.2. Helyum taşıyıcılığında su buharı ve çinko ile hidrojen üretim sistem tasarımı

Suyun sıvı formda sisteme verilmesine ait çalışmaların yanında daha düşük akış hızlarında kontrollü hidrojen üretimi amacı ile suyun taşıyıcı gaz eşliğinde gaz formda sisteme verilerek çinko ile oksidasyonu çalışmasına ait deneysel çalışma yapılmıştır. Bu çalışma için sistemde sırasıyla, inert gaz tüpü, hacimsel akış ölçer, bağlantı hortumu, yıkama şişesi, termometre, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, bağlantı hortumu, iletim hattı, rekor bağlantı, enjeksiyon borusu, enjeksiyon borusu soğutma sargısı, reaktör, reaktör ısıtıcısı, ısıtıcı sistemini kontrol eden termostat, uygun ısıl-çift ve kontaktör, çıkış rekor bağlantısı, gaz iletim hattı, su tutucu kolon, gaz numune alma şişesi, gaz numune enjektörü, rotametre, gaz kromatografi cihazı ve veri analiz sistemi kullanılmıştır.



Şekil 6.3. Helyum taşıyıcılığında çinkonun su buharı oksidasyonu ile hidrojen üretimi sistemi

Şekil 6.3.'de verilen çalışma sisteminde, Helyum taşıyıcı gazı eşliğinde su buharının çinko ile reaksiyonu sonucu hidrojen üretimi gerçekleşmektedir. Bu sistemde inert gaz olarak Habaş marka helyum gazı dolu tüp kullanılmıştır. Taşıyıcı gazın sisteme kontrollü olarak verilmesi için rotametre ile ölçülen akış değeri tüp üzerindeki regülatör çıkış vanasından ayarlanarak kontrollü akış sağlanmıştır.

Gaz akışı için basınçlı Helyum tüpü kullanılması nedeni ile herhangi bir pompa kullanma ihtiyacı olmamıştır. Taşıyıcı gaz 250, 500, 750, 1000 ve 1250 ml/dakika debiler ile yıkama şişesi içerisinde 20 °C, 50 °C ve 80 °C sıcaklıklarda bulunan saf su içerisinden geçirilerek helyumun bünyesine su buharı alması sağlanmıştır. Yıkama şişesindeki su sıcaklığı grinder marka termometre ile sürekli olarak ölçülmüş, Velp marka Arex model ısıtıcıly manyetik karıştırıcı ile yapıaln ön deneylerden sonra suyun istenen sıcaklıklarda olduğu ısıtıcı sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. İletim hortumu ile iletim borusu bağlantısı yapılarak helyum ve su buharı reaktöre beslenmiştir.

Reaktörün ısıtılma yöntemi, sabit sıcaklıkta tutulması, enjeksiyon borusunun açısı, çıkış gaz hatlarının şekli ilk deney olan su ile çinkonun oksidasyonu sisteminde anlatıldığı şekildedir. Su tutucu silika dolgulu kolondan geçirilen gazın çıkış debisi rotametre ile ölçülerek gaz numune alma şişesinden geçirilmiştir. Buradan alınan ürün gaz numuneleri kalitatif ve kantitatif analizleri için gaz kromatografi cihazına enjeksiyon yapılmıştır. Tüm farklı sıcaklık ve debiler için gaz içerik analizleri elde edilmiş ve bu kromatogramlar Ek-6'da verilmiştir.

Reaksiyon için kullanılan çinko miktarının belirlenmesi, reaktöre ve enjeksiyon borusuna ait fiziksel özellikler ilk deneyde hesaplandığı şekildedir. Reaktöre çinko doldurulması ve reaktörün temizlenmesi ilk deneyde olduğu gibi reaktör rekor bağlantılardan sökölerek gerçekleştirilmiştir.

7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Sıcaklık ve Akış Hızı Kontrollü Deneyler

Çinkonun su ile oksidasyonu için deneylerin uygun sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi, çinkonun sıvı formunu koruması, istenen reaksiyonun gerçekleşmesi için oldukça önemlidir. Reaktör içi ile dışındaki sıcaklıkların zamanla değişimlerini belirlemek için ön deneyler gerçekleştirilmiştir.

Reaktörün paslanmaz çelik malzemeden yapılmış olması reaktör sızdırmazlığının temini ve reaktör giriş ve çıkışlarının ısıl-çift yerleştirilmesi için uygun olmamasından dolayı tüm deneyler için öncelikle reaktör dışında bulunan ısıtıcı yüzeyi sıcaklığı ile reaktörün boş halde giriş ve çıkışı yalıtıldıktan sonra içeriye yerleştirilen ikinci bir ısıl-çift ile sıcaklığın zamana göre değişimi çalışılmıştır.

Çinkonun su ile oksidasyonu ve çinkonun su buharı ile oksidasyonu deneyleri için yukarıda bahsedilen ön deneyler her deneye ait veriler kısmında belirtilmiştir.

Çinkonun su ile oksidasyonu deneyleri boyunca peristaltik pompa ile reaktöre beslenen saf su miktarlarına karşılık ürün olarak alınan hidrojen debilerini gösteren çizelge ve bu çizelgelerdeki veriler ile çizilen hidrojen üretim miktarı grafikleri her deneye ait veriler kısmında gösterilmiştir. Ayrıca, tüm deney sonuçlarını gösteren verilerin bulunduğu grafikler ve ilgili veri değerlendirme işlemleri bölüm sonunda verilmiştir.

Ayrıca sıcaklık kontrollü deneyler boyunca, deneyden periyodik olarak alınan gaz numuneleri gaz kromatografi cihazına enjeksiyon yapılarak gazların içeriklerinin ve yüzde oranlarının belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır.

Suyun hem sıvı hem de buhar halde çinko ile reaksiyonu sonucu hidrojen üretimi deneylerinde, ürün gazların analizleri sonucunda, çinkonun su ile oksidasyonu deneylerinin tamamında saf halde hidrojen üretildiği gözlemlenmiştir.

Standart hidrojen gazının gaz kromatografi cihazı ile yapılan analizinde tutunma zamanı çalışması yapılmıştır.

Çinkonun su buharı ile oksidasyonu deneylerinde ise ürün gazların analizinde helyum ile birlikte hidrojen gazının çıktığı gözlenmiştir. Bu çalışmada gerekli olan standart helyum ve hidrojen gazlarının gaz kromatografi cihazına enjeksiyonu ile tutunma zamanları tespit edilmiştir.

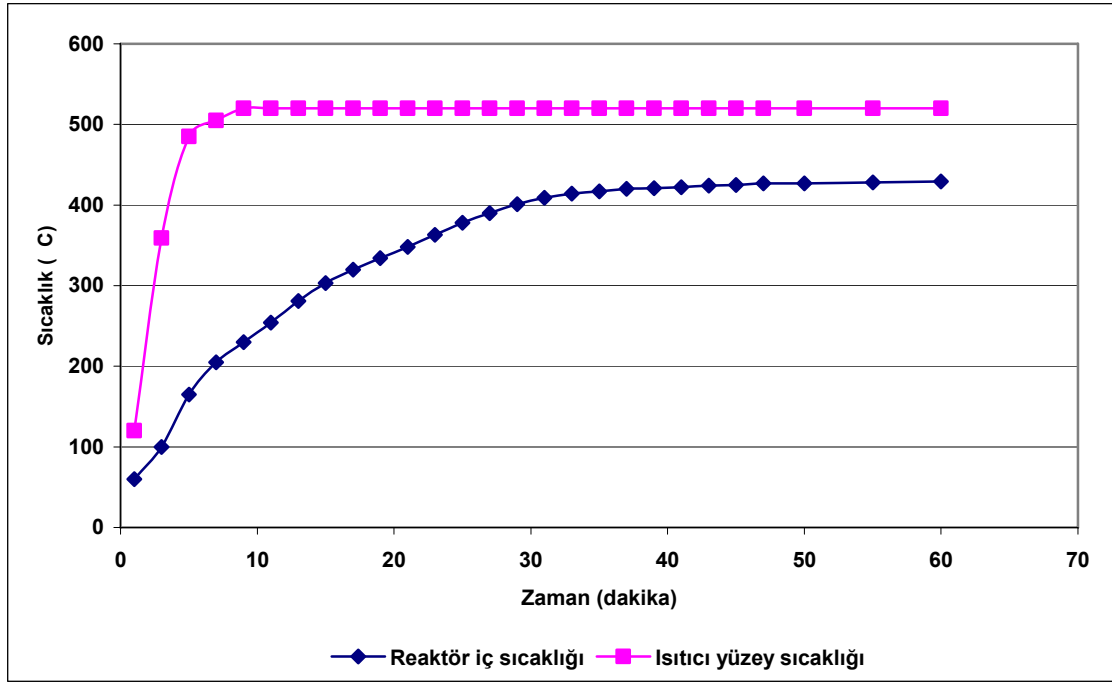
Sıcaklık kontrollü deneyler boyunca reaksiyon denklğine göre reaktörden çıkması muhtemel hidrojen ve helyum gazlarına ait gaz kromatografi cihazında standart gazlardan enjeksiyon ile bu gazlara ait kolonda tutunma zamanları tespit edilmiş ve GC cihazı çalışma metodu içerisinde bu zamanlara ait hidrojen ve helyum tanımlamaları yapılmıştır. Çinkonun su ile oksidasyonu ve çinkonun helyum taşıyıcılığında su buharı ile oksidasyonu çalışmaları farklı zamanlarda ve sıcaklık programları altında gerçekleştirildiği için her bir çalışma parametresi değişiminde standart gaz enjeksiyonları tekrarlanarak yeni şartlara göre geliş zamanları metotlar içerisinde kayıt edilmiştir. Bu çalışmalarda SRI marka TCD dedektöre sahip gaz kromatografi cihazı ve Habaş marka > %99,9 saflıkta hidrojen ve helyum tüpleri kullanılmıştır.

Çinko ile reaksiyona girmesini istediğimiz suyun hem sıvı formunun hem de helyum taşıyıcı gazı eşliğinde gaz formunun sisteme enjekte edildiği iki farklı deney düzeneği için gerçekleştirilen çalışmalar ve tüm deneyler aşağıda sunulmuştur.

7.1.1. Hidrojen üretimi 425 °C de su-çinko reaksiyonu

Saf su ile çinkonun oksidasyonu deneysel çalışmalarının ilki olan bu deney çinko metalinin erime sıcaklığı olan 419 °C nin hemen üzerinde 425 °C de gerçekleştirilmiştir. Reaktör sistemi içerisinde yüksek basınç ihtimali ve sızdırmazlık gerekliliği nedenleri ile ısıl-çift yerleştirilemediği için reaktör boş iken reaktörün her iki ucu yalıtılarak reaktör iç sıcaklığının reaktör dışındaki ısıtıcısı yüzey sıcaklığı ile

değişimini zamana bağlı olarak gösteren ön deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneye ait sıcaklık değişim grafiği Şekil 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1. 425 °C de yapılan deney için reaktör içi ve ısıtıcı yüzeyinin sıcaklıkla değişimi

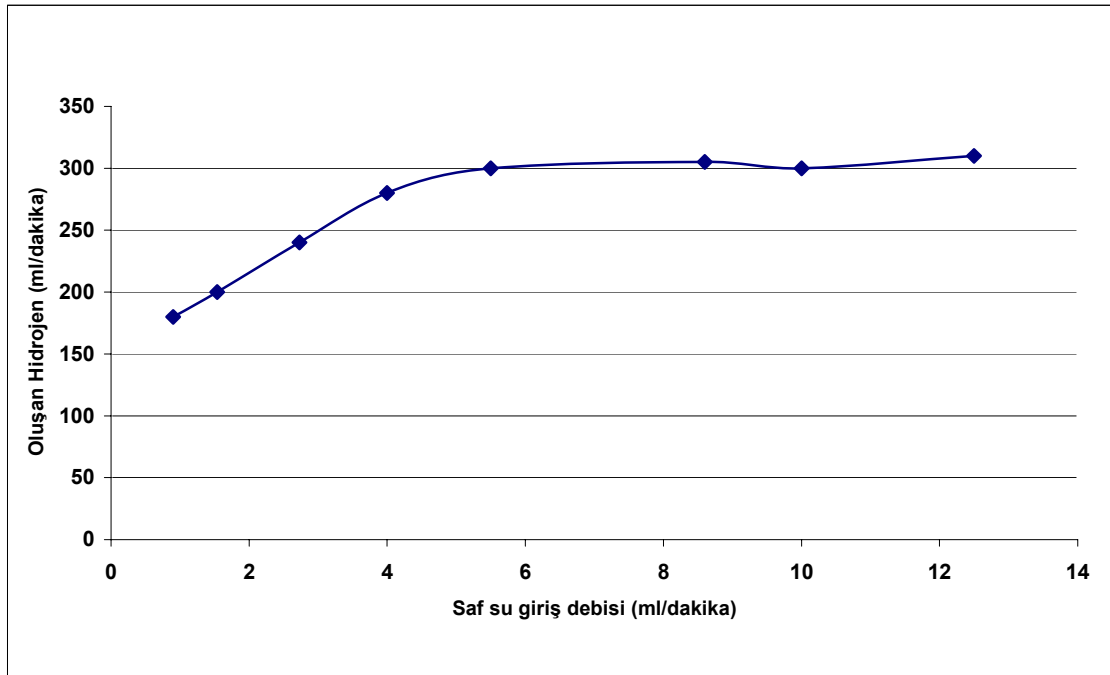
Sisteme enjeksiyon için Şekil 7.1’de verilen ön deneylerden yararlanılarak sistem ısıtmaya başladıktan 60 dakika sonra enjeksiyon işlemine başlanmıştır. Reaktör içerisine saf suyun beslenmesi işlemi soğutmalı hat üzerinden suyun transferi şeklinde enjeksiyon borusu vasıtası ile gerçekleşmektedir. Sistemde bulunan 800 W gücündeki kelepçe tipi ısıtıcı ve termostat sistemi ile reaktörün iç sıcaklığının sabit olarak 425 °C de tutularak sistem çalıştırılmış ve aşağıda verilen farklı su giriş debilerine karşılık hidrojen gazı üretim debilerine ulaşılmıştır.

Ürün gazın debi ölçümleri için 30 ml hacimli kabarcıklı akış ölçer, 2,5 Lt / dakikalık rotametre ve 20 Lt /dakikalık rotametre oluşan ürün debisine göre seçilerek uygun aralığa sahip olan akış ölçer kullanılarak tespit edilmiştir.

Çizelge 7.1. Saf su akış debileri ile oluşan hidrojen miktarı (Reaktör 425 °C)

Pompa Kademesi	Saf Su Besleme Debisi (ml/dakika)	Oluşan Hidrojen Miktarı (ml / dakika)
1	0,90	180
2	1,54	200
3	2,73	240
4	4,00	280
5	5,50	300
6	8,60	305

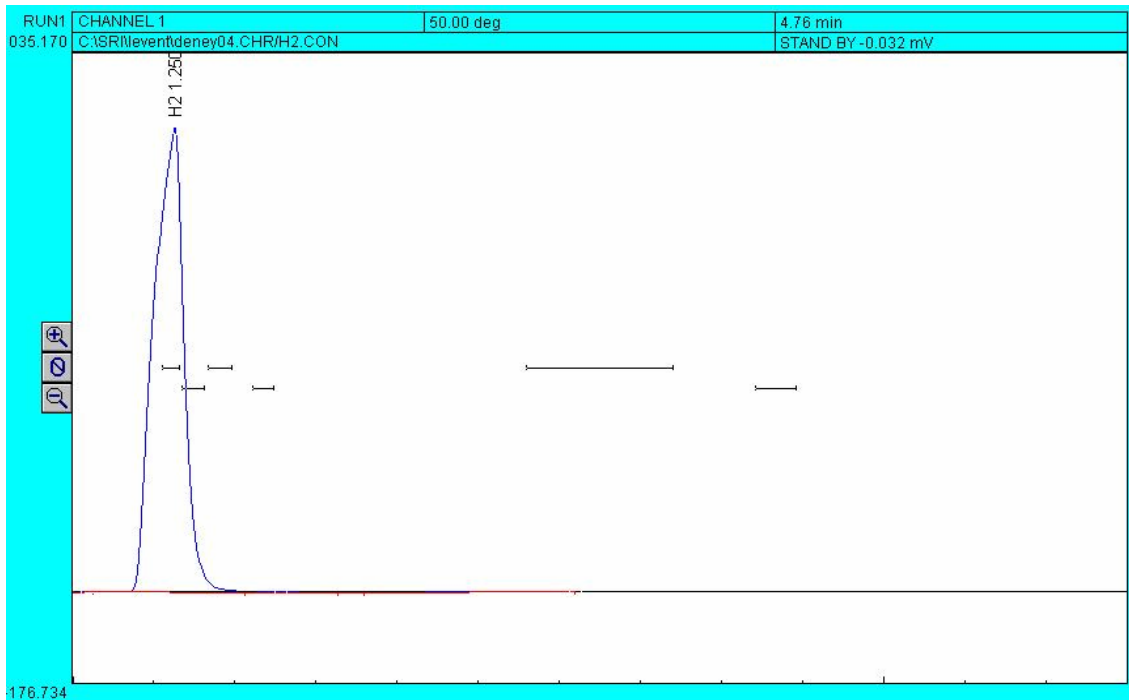
Ürün gaza ait akış debileri Çizelge 7.1’de verilmiştir. Bu veriler ürün gazın reaktör çıkış hattı üzerinde bulunan nem tutucu kolondan çıkışında ölçülmüştür. Bu verilerin giriş suyu debisine göre hidrojen üretim debileri Şekil 7.2’de verilmiştir. 425 °C de gerçekleştirilen bu çalışmalar boyunca hidrojen üretim miktarının 305 ml/dakika değerini geçmediği gözlenmiştir.



Şekil 7.2. Su besleme akışları ile oluşan hidrojen miktarı (Reaktör 425 °C)

Gaz çıkış sıcaklığı iletim hatlarının metal olması ve laboratuvar sıcaklığının düşüklüğü nedeni ile ısı değiştirici olarak görev yapmakta ve debi ölçümü sonrası çıkış gaz sıcaklığının 58°C olduğu görülmüştür.

425°C de gerçekleştirilen deneyler boyunca ürün gazının içeriğinin analizi yapılmış ve tüm GC kromatogramlarında Şekil 7.3'te olduğu gibi yalnız bir adet pik gözlenmiştir.



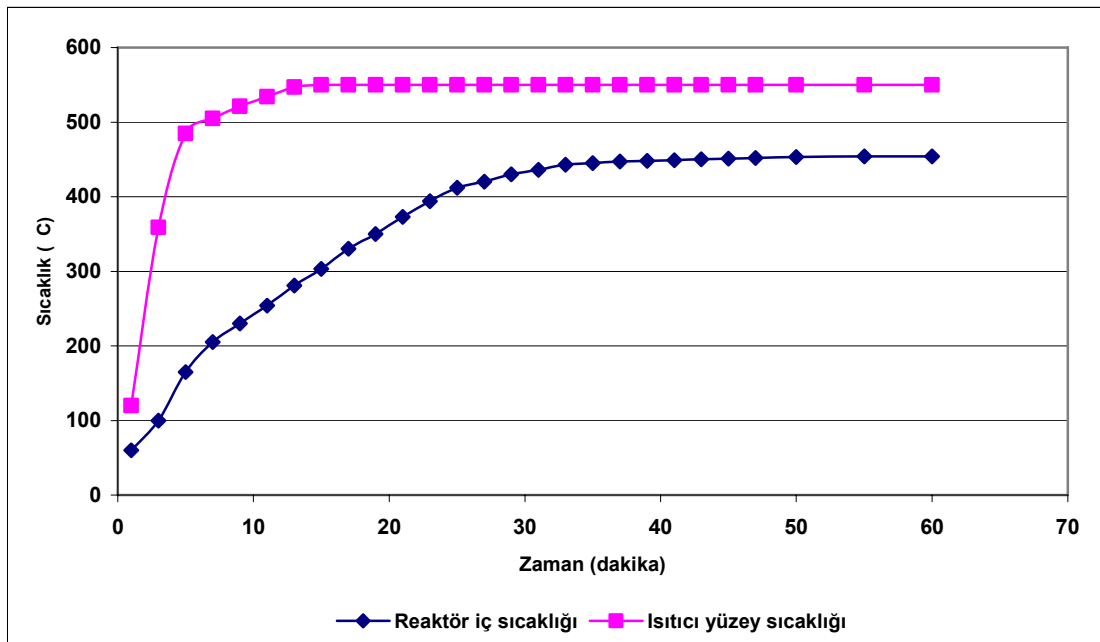
Şekil 7.3. Reaktör 425°C de iken elde edilen numuneye ait GC içerik analizi

Çinkonun su ile oksidasyonu deneylerinin tamamında, reaksiyon gereği ürün gaz içerisinde hidrojen gazı ve su buharı beklenmektedir. Bu amaçla ürün gaz içerisindeki su buharı silika kolonda tutulduktan sonra ürün gaz içerisinde kalan yalnız hidrojen gazı olmalıdır. Standart Habaş marka gaz tüpünden alınan numune gaz ile gaz kromatografi cihazında standart hidrojen gazının kolonda tutunma zamanı tespit çalışması yapılmış ve alınan verilerden görüleceği şekilde hidrojen gazının tutunma zamanının 1,1 ila 1,35 dakika aralığında olduğunun tespit edilmiştir. Dolayısı ile deneyde öngörüldüğü şekilde su tutucudan geçirilen ürün içerisinde GC cihazında tutunma zamanı 1,29 olduğu için ürün gazın hidrojen olduğu anlaşılmıştır. Reaktörden

çıkışta nem tutucudan geçirilen numune içerisinde olduğu gibi Ek-5'te görülebileceği gibi diğer tüm deneylerde de ürün gaz içerisinde hidrojenden başka herhangi bir bileşen bulunmamaktadır.

7.1.2. Hidrojen üretimi 450 °C de su-çinko reaksiyonu

Reaktörün 450 °C sabit sıcaklıkta iken erimiş çinko içerisine suyun enjeksiyonuna ait ikinci deneysel çalışmada ilk deneyde olduğu gibi öncelikle reaktör içerisinde 450 °C olması için reaktör içi ve reaktör dışındaki ısıtıcı yüzeyinin sıcaklıklarının zamanla değişimini gösteren Şekil 7.4'te verilen ön deney yapılmıştır.

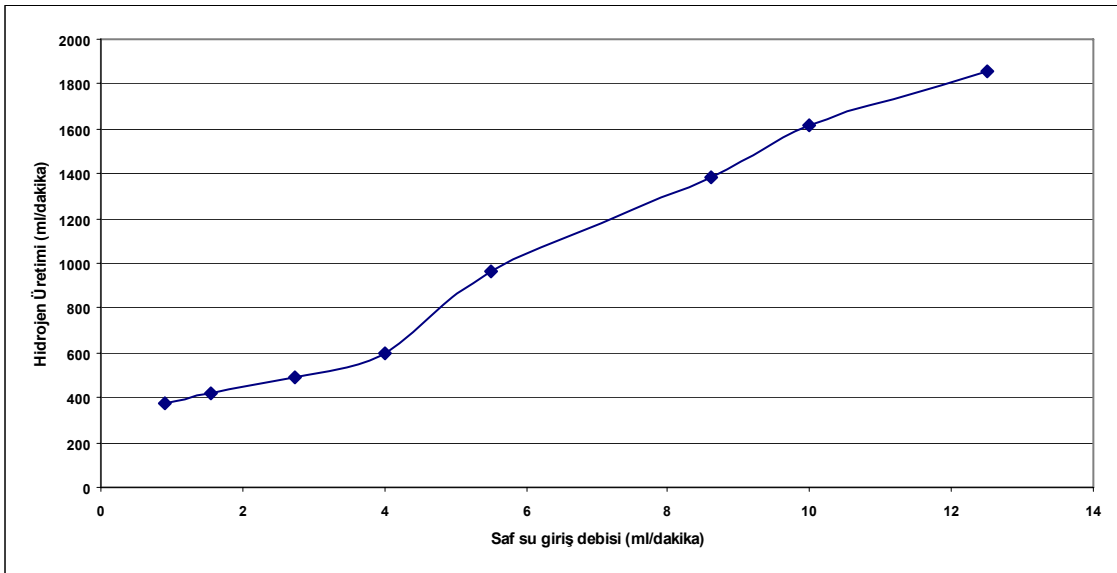


Şekil 7.4. 450 °C de yapılan deney için reaktör içi ve ısıtıcı yüzeyinin sıcaklıkla değişimi

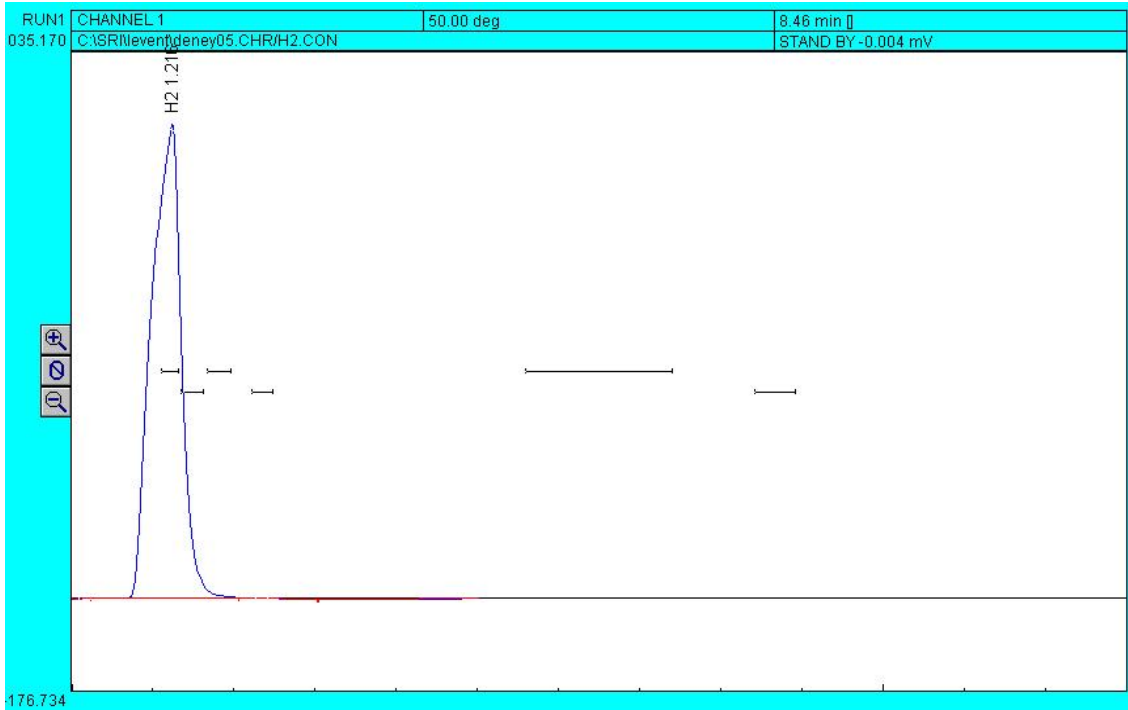
Şekil 7.4'te verilen grafikten yararlanılarak sistemin dengeye gelmesi zamanı olan 60. dakikada reaktöre su beslenmesi işlemi başlatılmıştır. 450 °C de gerçekleştirilen deneyler boyunca ilk oluşan hidrojen debisinin ilk deneyden çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. 450 °C de gerçekleştirilen deneylere ait su giriş debilerine karşın oluşan hidrojen gazı miktarlarını gösteren sonuçlar Çizelge 7.2'de ve Şekil 7.5'te verilmiştir. Çizelge 7.2. Saf su akış debileri ile oluşan hidrojen miktarı (Reaktör 450 °C)

Pompa Kademesi	Saf Su Besleme Debisi (ml/dakika)	Oluşan Hidrojen Miktarı (ml / dakika)
1	0,90	375
2	1,54	420
3	2,73	490
4	4,00	600
5	5,50	960
6	8,60	1380
7	10,00	1620
8	12,50	1860

Yukarıdaki çıkış debilerine ait veriler ilk deneyde olduğu gibi ürün gazında su bulunmaması için su tutucu kolondan geçirildikten sonra alınan değerlerdir. 450 °C de gerçekleştirilen bu deneyler ile elde edilen gazın sistemden çıkış sıcaklığı 60 ° C olarak ölçülmüştür. 450 °C de gerçekleştirilen deneyler boyunca en çok 1860 ml/dakika debi ile hidrojen üretimi gerçekleştiği Çizelge 7.2’de görülmektedir.



Şekil 7.5. Su besleme akışları ile oluşan hidrojen miktarı (Reaktör 450 °C)

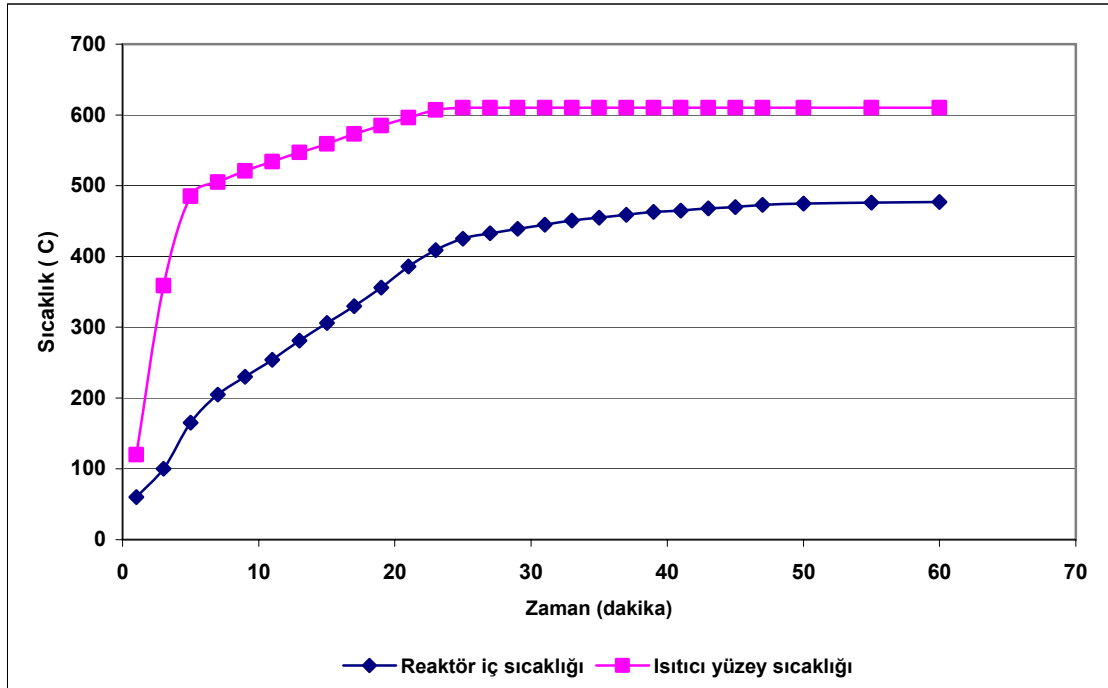


Şekil 7.6. Reaktör 450 °C de iken elde edilen numuneye ait GC içerik analizi

450 °C de gerçekleştirilen farklı debilerdeki sekiz deney boyunca alınan gaz numunelerine ait içerik analizi yapılmış ve 4 ml/dakika su beslemesi esnasında alınan ürün gazın GC analizi ile Şekil 7.6 daki kromatogram elde edilmiştir. Ürün gazın yalnız hidrojen olduğu gözlenmiştir.

7.1.3. Hidrojen üretimi 475 °C de su-çinko reaksiyonu

Reaktör içerisinde bulunan eriyik çinkonun sıcaklığının 475 °C olduğu deney için reaktör iç ve dış sıcaklıklarının zamanla değişimini gösteren grafik aşağıda verilmiştir. Daha önceki deneylere ait verilerden anlaşılacağı üzere hidrojen üretimi sıcaklıkla artan bir gelişim göstermektedir.



Şekil 7.7. 475 °C de yapılan deney için reaktör içi ve ısıtıcı yüzeyinin sıcaklıkla değişimi

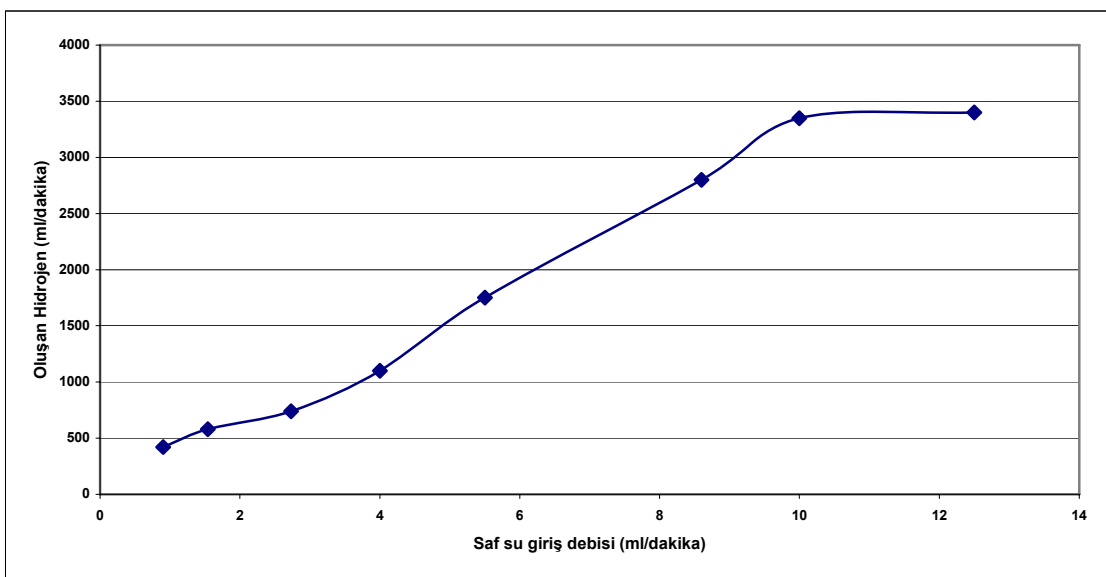
Sistem sıcaklık dengelemesi için 60. dakikada enjeksiyona başlanan deney için Şekil 7.7’de görülen ön deney sıcaklık verileri kullanılmıştır. Reaktör içerisine 475 °C sıcaklıkta besleme yapılıyor olması reaktörün bağlantı ekipmanlarında kullanılan keten, teflon vb malzemelerin yanmasına ve dolayısı ile gaz kaçaklarına sebep olmaktadır. Bu sorunun çözümü için 475 °C de tekrarlanan deneyde ve bir sonraki deney serisi olan 500 °C de yapılan çalışmalar boyunca enjeksiyon borusu üzerindeki soğutucu hat içerisinden geçirilen soğutma suyu miktarı artırılmış ve sorun çözülmüştür.

Reaktörün iç sıcaklığı 475 °C de tutarak su besleme miktarına göre Çizelge 7.3 ve Şekil 7.8’de verilen üretim debilerine ulaşılmıştır.

Çizelge 7.3. Saf su akış debileri ile oluşan Hidrojen miktarı (Reaktör 475 °C)

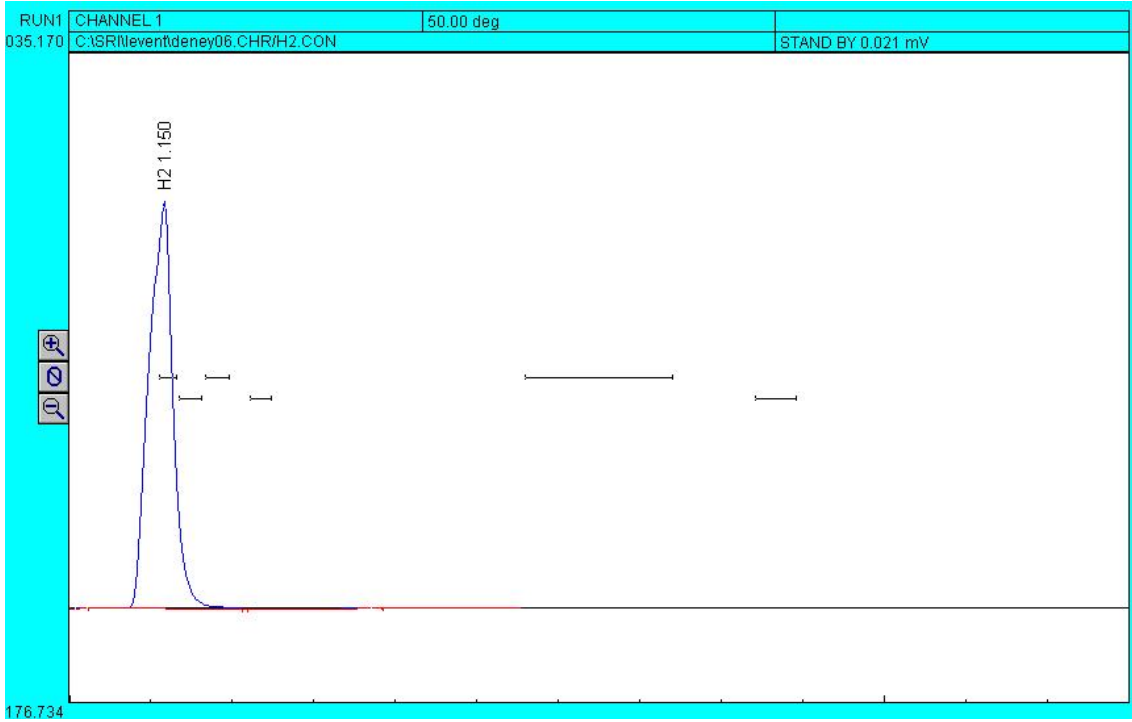
Pompa Kademesi	Saf Su Besleme Debisi (ml/dakika)	Oluşan Hidrojen Miktarı (ml / dakika)
1	0,90	420
2	1,54	580
3	2,73	740
4	4,00	1100
5	5,50	1750
6	8,60	2800
7	10,00	3350
8	12,50	3400

Üretilen hidrojen debileri itibariyle maksimum debi olan 3400 ml/dakika akışa ulaşılması bu yöntem ile hidrojen üretiminin hidrojenin depolanmaksızın üretiminin gerektiği ve yüksek debilere ihtiyaç olan proseslerde kullanılması için uygun metotlardan olduğu anlamına gelmektedir. Ürün gaz sıcaklığı nem tutucu kolondan çıkış sıcaklığı 62 °C olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.8. Su besleme akışları ile oluşan hidrojen miktarı (Reaktör 475 °C)

Sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak üretilen hidrojen miktarının artıyor olması, reaktör içerisinde reaksiyon veriminin sıcaklıkla doğru orantılı olarak değiştiğini Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.3 verilerinin mukayesesi ile göstermektedir.



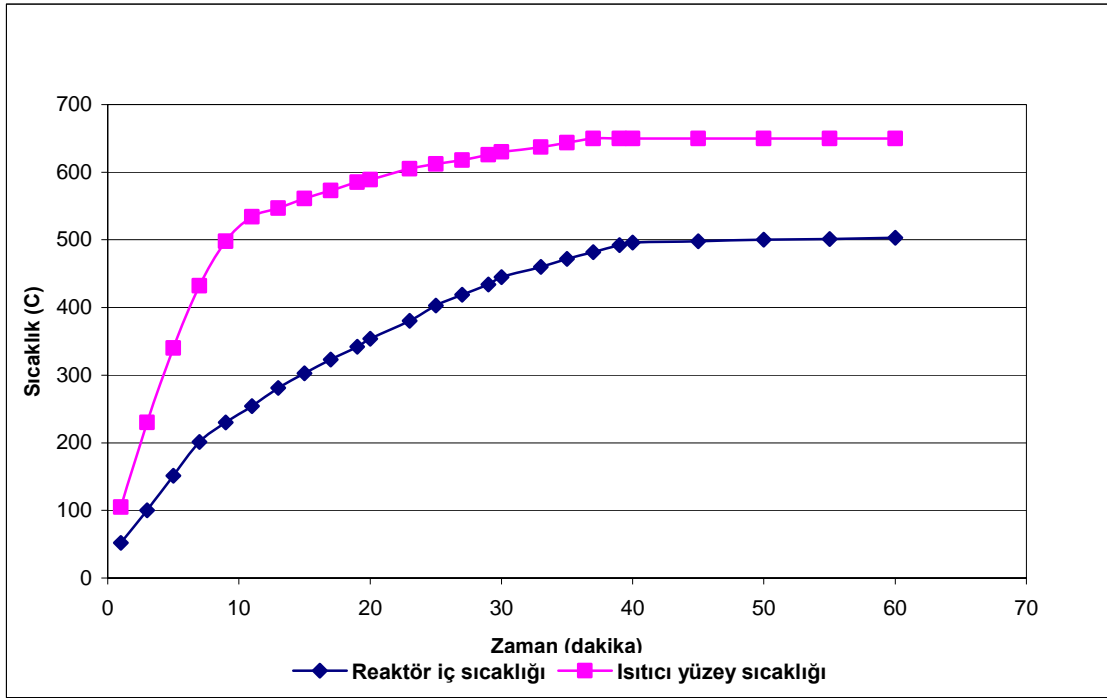
Şekil 7.9. Reaktör 475 °C de iken elde edilen numuneye ait GC içerik analizi

Şekil 7.9’da verilen kromatogram 475 °C de ve 4 ml/ dakika su beslemesi sonrası alınan ürün gazına ait GC içerik analizi kromatogramıdır. Yalnız bir adet pikin varlığı ve tutunma zamanı olarak standart hidrojen gazı ile örtüşmesi sistemde saf halde hidrojen üretildiğini göstermektedir.

7.1.4. Hidrojen üretimi 500 °C de su-çinko reaksiyonu

Sıcaklık kontrollü deneylerin sonucusu olan 500 °C deki çalışmada deneysel verilerden de görülebileceği gibi sisteme enjeksiyonu yapılan saf suyun ayrışma reaksiyonu ile hidrojen gazı üretiminde verimliliğinin en yüksek olduğu sonuçlar elde edilmiştir.

Reaktör iç sıcaklığının sabit ve 500 °C de olması planlanan bu çalışmaya ait reaktörün iç sıcaklığı ile dış sıcaklığının zamanla değişimini gösteren ön çalışmaya ait veriler Şekil 7.10’da verilmiş olup bu verilere uygun olarak sisteme su beslemesine 60. dakikada başlanmıştır.



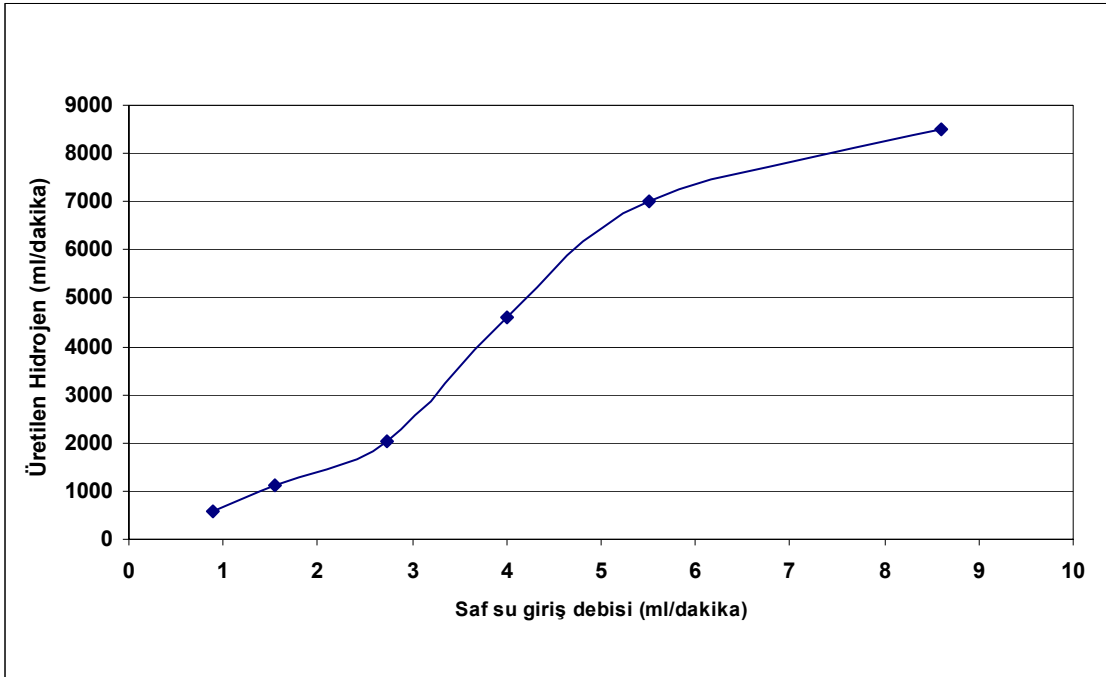
Şekil 7.10. 500 °C de yapılan deney için reaktör içi ve ısıtıcı yüzeyinin sıcaklıkla değişimi

500 °C de eriyik halde bulunan çinkonun oksidasyonu reaksiyonu ile elde edilen hidrojen gazı miktarları ve sisteme değişik pompa kademeleri ile farklı debilerde enjeksiyon yapılan su miktarlarının bulunduğu çizelge ve su besleme hızı ile hidrojen üretim debilerinin değişimi, Çizelge 7.4’te ve Şekil 7.11’de verilmiştir.

Çizelge 7.4. Saf su akış debileri ile oluşan Hidrojen miktarı (Reaktör 500 °C)

Pompa Kademesi	Saf Su Besleme Debisi (ml/dakika)	Oluşan Hidrojen Miktarı (ml / dakika)
1	0,90	600
2	1,54	1100
3	2,73	2050
4	4,00	4600
5	5,50	7000
6	8,60	8500
7	10,00	8500
8	12,50	8500

Bu çalışmada dikkat çekici olarak enjekte edilen saf su miktarının 8.6 ml/dakika değerinden sonraki akış değerleri için ürün gaz miktarı artmayarak sabit kalmıştır.

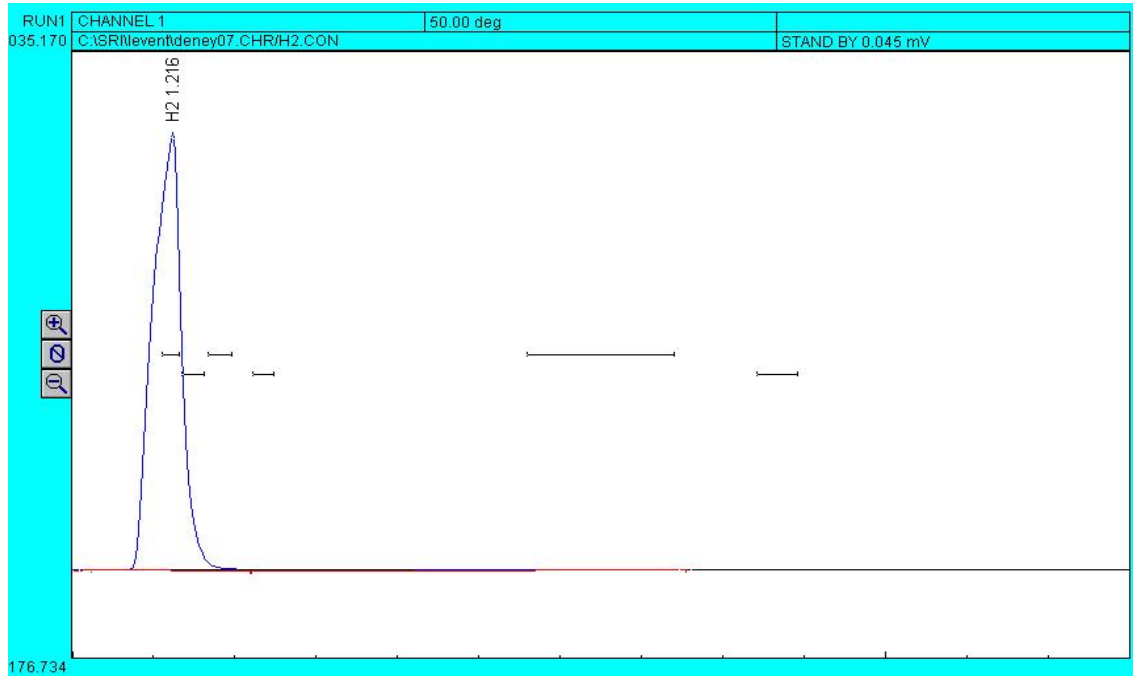


Şekil 7.11. Su besleme akışları ile oluşan hidrojen miktarı (Reaktör 500 °C)

500 °C deki deneysel çalışma için, maksimum verime 8.6 ml/dakika saf su debisi ile ulaşıldığı görülmüştür.

Şekil 7.2 ve Şekil 7.11 den görülebileceği gibi sıcaklık kontrollü deneylerden ilki olan 425 °C deki çalışma ile ulaşılabilen hidrojen gazı üretim miktarı 350 ml/dakika iken 500 °C de gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın 75 °C derece artmasına karşın hidrojen gazı üretim miktarı maksimum değerler itibariyle yaklaşık 24 kat artarak 8,500 ml/dakikaya (sıcaklık ve basınç düzeltmesi yapıldığında 6,251 Nml/dakika) yükseldiği görülmüştür. Reaktör çıkışındaki gaz sıcaklığı bu deney için 64 °C olarak ölçülmüş gerekli hacim düzeltmeleri yapılan sonuçlar Şekil 7.13'te toplu halde verilmiştir.

500 °C de gerçekleştirilen deneyler için GC cihazına enjeksiyonu yapılan numuneye ait kromatogram Şekil 7.12'de verilmiştir. Bu kromatograma ait numune, diğer deneylerde olduğu gibi 4 m/dakika su beslemesi ile üretilen gaz numunesidir.



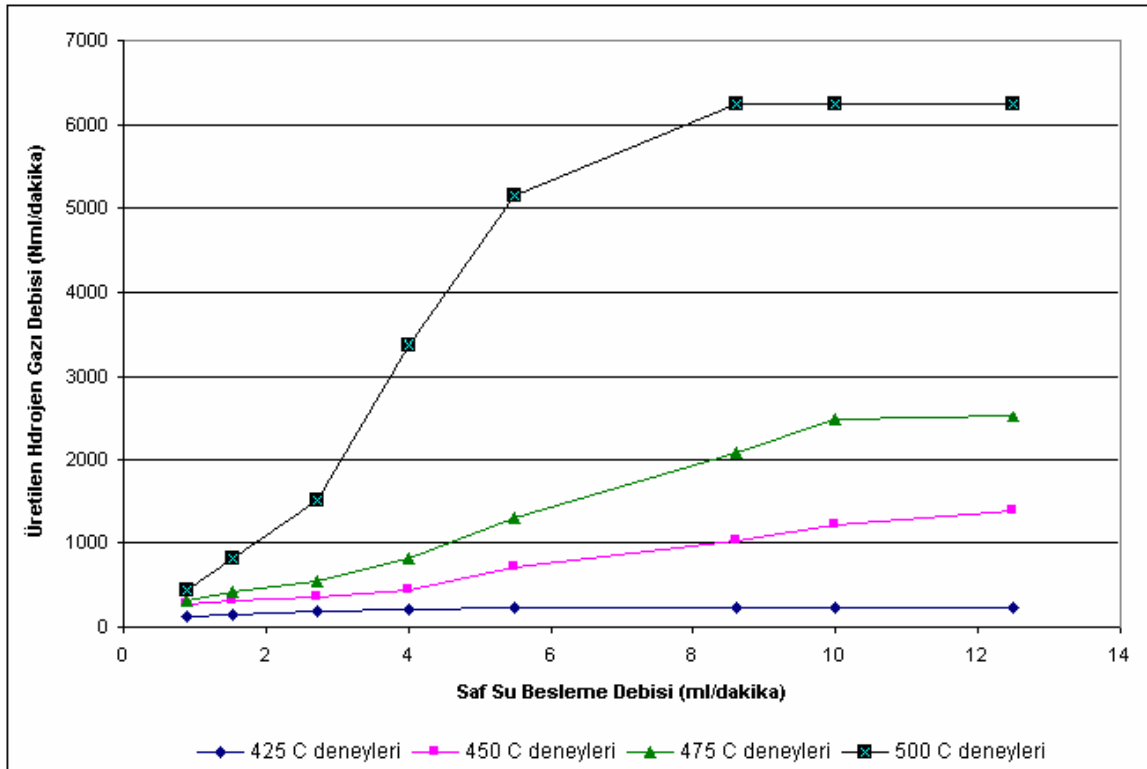
Şekil 7.12. Reaktör 500 °C de iken elde edilen numuneye ait GC içerik analizi

7.1.5. Hidrojen üretimi 425, 450, 475 ve 500 °C deki su-çinko reaksiyonları

Yukarıda ayrıntılı verileri sunulan 425 °C, 450 °C, 475 °C ve 500 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait tüm su besleme debilerine karşın üretilen hidrojen miktarının basınç ve sıcaklık düzeltmesi yapılarak elde edilen sonuçları Şekil 7.13'te verilmiştir.

Ek-5'te verilen ürün gaz analiz sonuçlarından da görülebileceği şekilde içerisindeki su buharı tutulan ürün gaz yalnız hidrojen içermektedir.

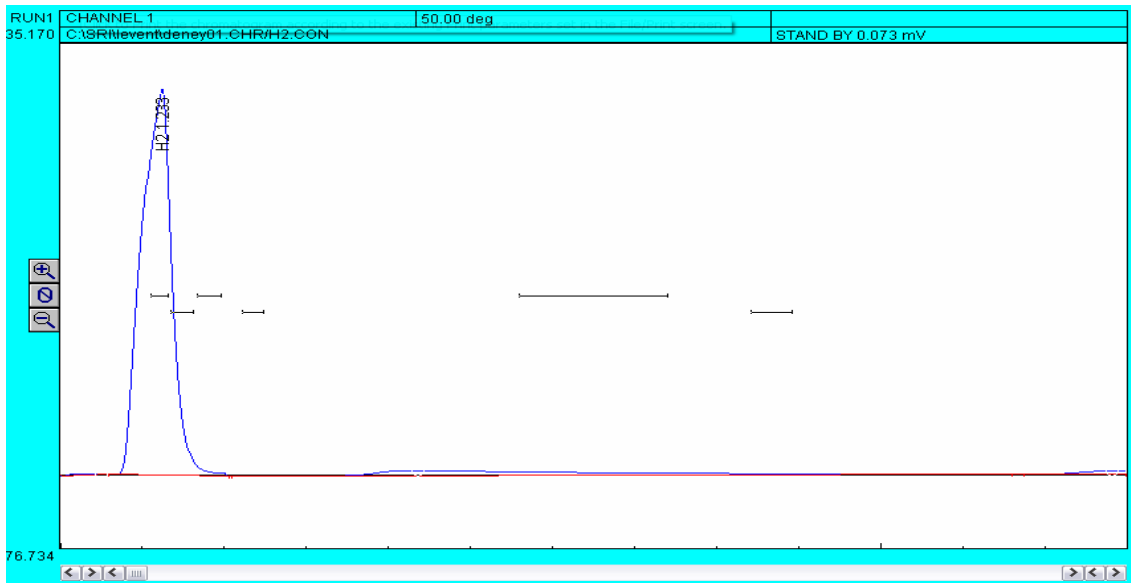
425, 450, 475 ve 500 °C sıcaklıklarda yapılan deneylerde gaz çıkış sıcaklıkları sırasıyla 58, 60, 62 ve 64 °C olarak basınç ise 690 mmHg olarak ölçülmüştür. Bu değerlere göre hacim düzeltmesi yapılarak hesaplanan hacimsel akış hızları standart şartlarda (0 °C ve 1 atm) Nml olarak Şekil 7.13'te verilmiştir.



Şekil 7.13. 425, 450, 475 ve 500 °C llerde çinkonu su ile oksidasyonu sonucu H₂ üretim debileri

Yukarıda tüm verileri içeren grafikten görülebileceği gibi reaktör içerisinde bulunan çinkonun sıcaklığı yükseldikçe reaksiyona giren su miktarı da artmaktadır. 500 °C de 8,6 ml/dakika hızla beslenen saf su ile sistemde üretilen hidrojenin miktarı 6,251 Nml/dakika değerine kadar çıkmaktadır.

Standart hidrojen numunesinin TCD dedektöre sahip SRI marka gaz kromatografi cihazına enjeksiyonu ile tutunma zamanının tespiti çalışması Şekil 7.14'te verilmiştir. Çinkonun su ile oksidasyonu deneylerinde elde edilen tüm gaz analiz sonuçlarının standart hidrojen gazı enjeksiyonunda olduğu gibi tutunma zamanı itibariyle 1,15 ile 1,40 dakika aralığında olduğu görülmüştür.



Şekil 7.14. Habaş marka gaz tüpünden alınan standart hidrojen numunesi kromatogramı

7.1.6. Helyum eşliğinde çinkonun su buharı oksidasyonu ile hidrojen üretimi

İlk deney sisteminde farklı sıcaklık ve su akış hızları ile suyun sıvı halde sisteme peristaltik pompa basıncı ile beslenmesi şeklinde reaksiyon gerçekleştirilerek çok yüksek hidrojen üretim debilerine kontrollü olarak ulaşılmış olup daha düşük debilerde kontrollü hidrojen üretimi amacı ile ikinci bir deney sistemi ile çalışılmıştır. Bu deney sisteminde 20 °C, 50 °C ve 80 °C sıcaklıktaki su banyosu içerisinde sırasıyla 250, 500,

750, 1000 ve 1250 ml/dakika debilerde geçirilen helyum gazı beslemesi ile reaktör içerisinde 475 °C de bulunan eriyik çinko ile reaksiyona girmesi için Şekil 6.3'te verilen çalışma yapılmıştır.

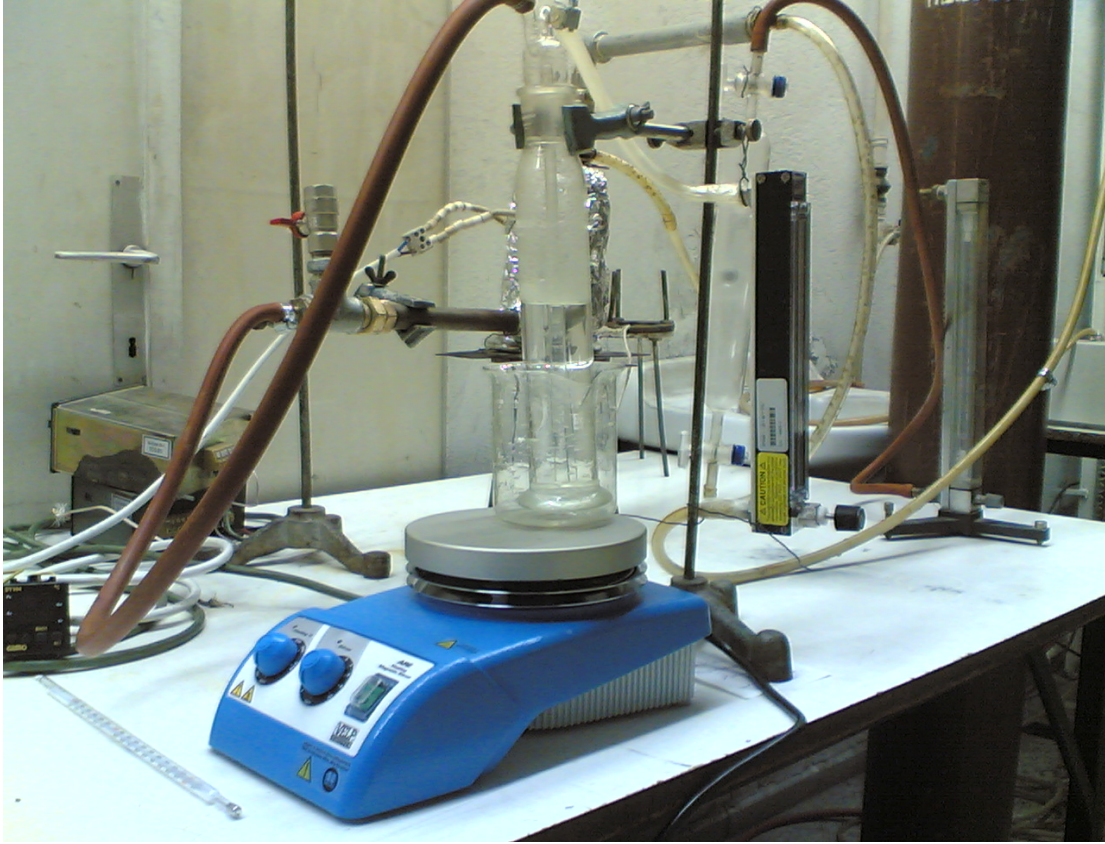
Çalışma için literatür araştırması kapsamında Berman ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen taşıyıcı gaz eşliğinde su buharının eriyik çinko içerisine enjeksiyonu ile hidrojen üretimi çalışmasına benzer şekilde aşağıdaki gaz faz enjeksiyonu çalışması He gazı eşliğinde gerçekleştirilmiştir [24].

Çalışma temel reaksiyonu Eş. 7.1'de verilmiştir.



Tüm reaksiyon 475 °C reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun teorik giriş hacmi ile çıkış hacminin aynı olması gerekliliğinin deneysel çalışma verileri ve Eş.7.1'de görülmektedir. Bu dönüşüm sistem giriş ve çıkışında bulunan rotametreler kullanılarak sürekli ölçülmüştür.

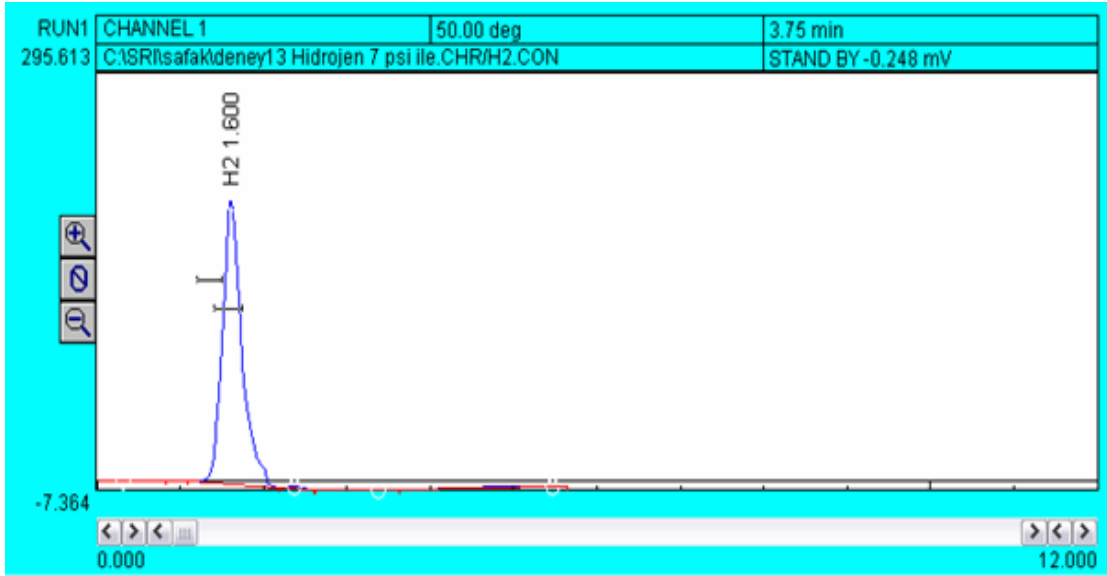
Sistemin deneysel düzeneği Resim 7.1'de verilmiştir. Çalışmanın ayrıntılı sistematik akış şeması ise Şekil 6.3'de verilmiştir.



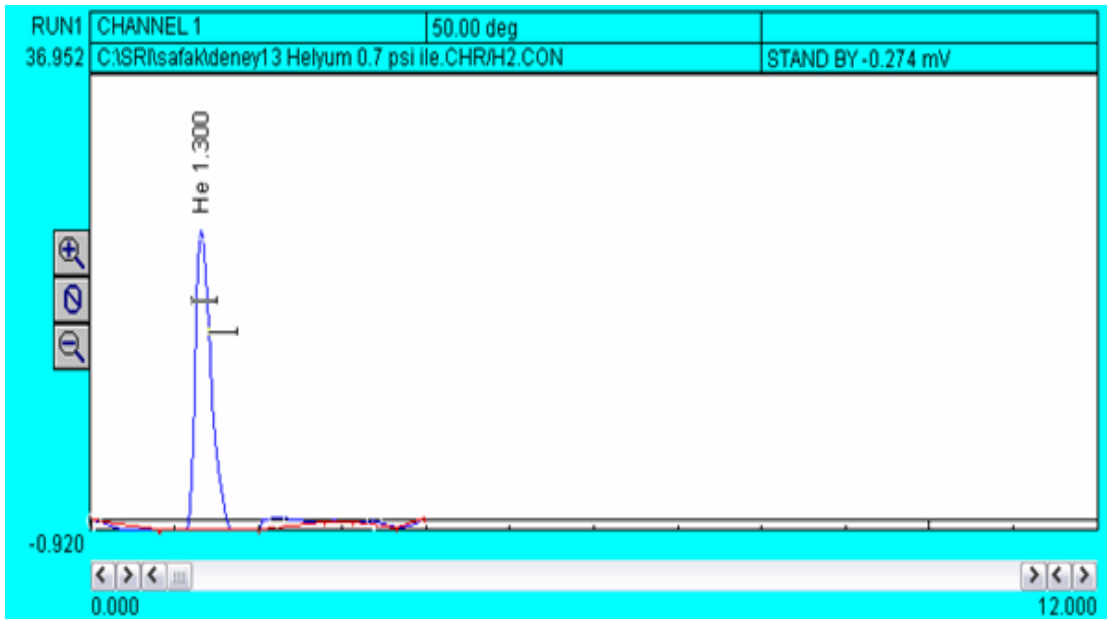
Resim 7.1. Helyum taşıyıcılığında çinkonun su buharı ile oksidasyonu ile Hidrojen üretimi

Sistem karakterizasyonuna ait ayrıntılı bilgi materyal ve metot bölümünde verilmiştir.

Reaktörden çıkan, gaz içeriğinde bulunması beklenen Hidrojen ve Helyum gazlarının gaz kromatografi cihazında tanımlanması için Habaş marka yüksek saflıktaki helyum ve hidrojen tüplerinden alınan numune gazlar ile hidrojen ve helyum gazları için standart gaz enjeksiyonu yapılmış ve Şekil 7.15 ve Şekil 7.16'da verilmiştir. İlgili kromatogramlardan hidrojen ve helyuma ait tutunma zamanı verileri elde edilmiştir.



Şekil 7.15. Standart Hidrojen gazı enjeksiyonu GC cihazı sonucu



Şekil 7.16. Standart Helyum gazı enjeksiyonu GC cihazı sonucu

Şekil 7.15 ve Şekil 7.16 dan görülebileceği gibi hidrojen gazının GC cihazında kolonda tutunma zamanı 1,4 dakika ile 1,8 dakika aralığındadır. Aynı şekilde helyum gazı için kolonda tutunma zamanı ise 1,15 dakika ile 1,65 dakika aralığındadır. GC cihazlarında

saniye değeri hanesi 100 eşit zaman aralığında verilmekte ve cihaz zamanı buna uygun sayım yaparak tutunma zamanı değerini tespit etmektedir.

Çinkonun helyum taşıyıcılığında su buharı ile oksidasyonu deneylerine ait gaz kromatografi cihazı ile yüzsedel ürün içerik analizleri yapılmıştır. Üç farklı sıcaklıkta ve beş farklı besleme debisine karşılık çalışılan serilerde onbeş farklı numune gaz'a ait kromatogramlar elde edilmiş ve veriler EK-6 da verilmiştir.

Üç farklı sıcaklık ve beş farklı helyum giriş debisine göre gerçekleştirilen toplam üç seri onbeş deney sonucu Çizelge 7.5'te verilmiştir.

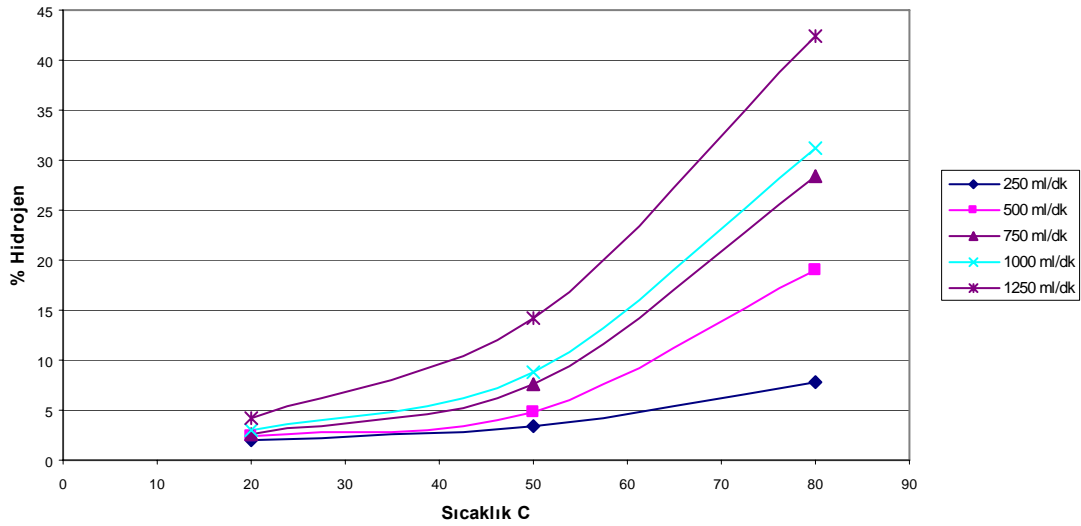
Çizelge 7.5 verileri, ürün gazların hacimsel içerik yüzdeleri, giriş helyum gazı debisi ve helyumun içerisinden geçirildiği suyun sıcaklıklarına göre düzenlenmiştir.

Çizelge 7.5. Üretilen Hidrojen ve Helyum karışımının % içerikleri için GC sonuçları.

Çalışma Sıcaklığı (C)	Helyum Besleme miktarı (ml/dak)	Hidrojen İçeriği (%)	Helyum İçeriği (%)
20	250	2	98
20	500	2,5	97,5
20	750	2,6	97,4
20	1000	3	97
20	1250	4,2	95,8
50	250	3,5	96,5
50	500	4,9	95,1
50	750	7,7	92,3
50	1000	8,8	91,2
50	1250	14,3	85,7
80	250	7,9	92,1
80	500	19	81
80	750	28,4	71,6
80	1000	31,2	68,8
80	1250	42,4	51,6

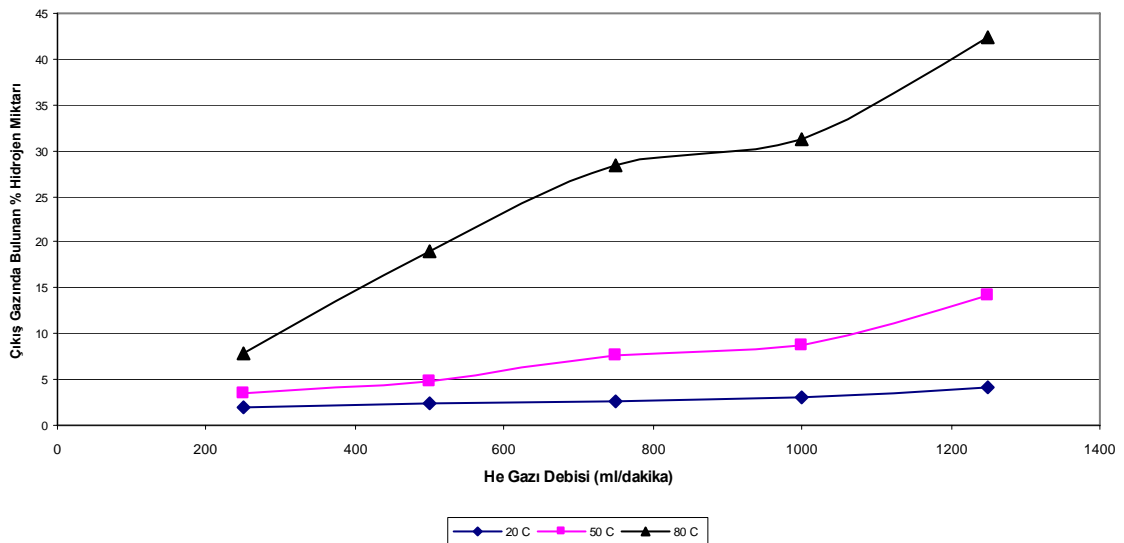
Teorik olarak helyum gazı ile reaktöre taşınan su buharı miktarı suyun enjeksiyonu sırasındaki kısmi basıncı ile doğru orantılıdır. Düşük sıcaklıklarda düşük kısmi basınca ve miktara sahip su buharı ile reaktöre düşük miktarda su beslemesi yapıldığı için reaktörde beklenen çinkonun oksidasyonu reaksiyonu gerçekleşmekte ancak oluşan hidrojen miktarı giriş su miktarının azlığı nedeni ile ürün gaz içeriğinde hidrojen miktarı düşük olmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda suyun kısmi basıncı yükseldiğinden reaktöre birim zamanda taşınan su miktarı da yükselmiş olur ve reaksiyon sonucu düşük sıcaklıklardaki enjeksiyonlardan daha yüksek yüzde derişimlerde hidrojen üretimi gerçekleşmektedir.

20 °C, 50 °C ve 80 °C de gerçekleştirilen çalışmalar sonucu sıcaklığın artışı ile ürün gazın içerisinde bulunan hidrojen yüzdesi değişimi Şekil 7.17 ve Şekil 7.18’de verilmiştir.



Şekil 7.17. 20 50 ve 80 °C sıcaklıklarda elde edilen Hidrojen yüzdeleri

20 °C de 1250 ml/dakika helyum ile çalışılırken üretilen hidrojen miktarı ile 80 °C de yine 1250 ml/dakika helyum ile çalışılırken üretilen hidrojen miktarı arasında yaklaşık 10 katlık artış söz konusudur.



Şekil 7.18. Farklı helyum debileri ve sıcaklıklarda elde edilen hidrojen yüzdeleri

Helyum gazının sabit sıcaklıkta besleme debisinin artması ile reaktörde gerçekleşen reaksiyon sonucu hidrojen üretim miktarının yükseldiği, bu yükselmenin 20 °C de en çok % 4,2 hidrojene ulaşırken, 50 °C de % 14,3 hidrojen değerine ve 80 °C de ise %42,4 değerine ulaştığı görülmektedir.

7.2. Çinkonun Su ile Oksidasyonunda Saf Su Debisinin Hidrojen Üretimine Etkisi

Çinkonun saf su oksidasyonu ile hidrojen üretimi deneylerinde reaksiyon Eş. 6.1 gereği hidrojen üretimi miktarı su miktarı ile doğru orantılıdır. Şekil 7.2, Şekil 7.5, Şekil 7.8, ve Şekil 7.11 de görüldüğü şekilde sırasıyla saf su debisinin alt ve üst değerleri arasında 425 °C de gerçekleştirilen çalışmalarda üretilen hidrojen miktarının 2,14 kat arttığı, 450 °C de gerçekleştirilen çalışmalarda üretilen hidrojen miktarının 4,96 kat arttığı, 475 °C de gerçekleştirilen çalışmalarda üretilen hidrojen miktarının 8,09 kat arttığı 500 °C de gerçekleştirilen çalışmalarda üretilen hidrojen miktarının ise 14,16 kat arttığı görülmüştür.

7.3. Çinkonun Su ile oksidasyonunda Sıcaklığın Hidrojen Üretimine Etkisi

Deneysel çalışmalarımızda görüldüğü şekilde reaktör içi sıcaklığın çinkonun erime sıcaklığından itibaren yükseltildikçe reaksiyon sonucu oluşan hidrojen miktarının arttığı sabit saf su besleme debileri ile yapılan deneylerde sıcaklığın artması ile daha çok hidrojen üretildiği gözlenmiştir. Su besleme debileri sabit alındığında 425 °C de minimum besleme hızındaki hidrojen üretim ile 500 °C de minimum saf su besleme hızında üretilen hidrojen miktarının 3.33 kat arttığı gözlenmiştir. Aynı şekilde 425 °C de maksimum besleme hızı olan 8,6 ml/dakika saf su beslemesi sonucu üretilen hidrojen miktarı ile 500 °C de 8,6 ml/dakika saf su beslemesi sonucu üretilen hidrojen miktarının 12,87 kat arttığı görülmüştür.

Hidrojen üretiminde çinkonun termokimyasal oksidasyonu dördüncü bölümde alternatif hidrojen üretim metotlarında literatür kısmında bahsedilen ve sisteme inert gaz taşıyıcılığında gaz halde suyun üstten enjeksiyon yapıldığı ve taşıyıcı gaz olarak

argonun kullanıldığı çinkonun oksidasyonu temelindeki çalışmada sistem içerisinde sıcaklık değişimleri ile sürekli kısmi basıncı değişebilen ve buhar fazına ait kabarcık oluşumu ile çinkonun oksidasyonu şeklinde çalışmalar yapılmıştır. (A. Berman Mepstein) [24]. Bizim çalışmamızda saf suyun sistem içerisinde yüklenme işlemi soğutmalı hat üzerinden suyun transferi şeklinde ve reaktörün alt kısmından gerçekleşmekte ve bu sayede taşıyıcı gaz kullanımını ihtiyacı ortadan kalkmaktadır. Sistemde bulunan 800 W gücündeki kelepçe tipindeki ısıtıcı ile sistemi kontaktör ve termostat sistemi ile istenen sıcaklıkta sabit tutarak farklı sıcaklıklarda hidrojen üretimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

7.4. Su Beslemesi Sonucu Üretilen Hidrojenin Safsızlık ve GC Analiz Sonuçları

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen çalışmalar esnasında su tutucudan ve silika nem tutucu kolon üzerinden geçirilen gaz numunesinden alınan 1 ml lik numunelerin TCD dedektörlü GC cihazına enjeksiyonu yapılmış ve beklendiği şekilde ürünün saf hidrojen olduğu deneysel bulgular kısmında verilen kromatogramlarda gösterilmiştir.

Muhtelif basamak, sıcaklık ve debilerde alınan gaz numunelerine ait deneysel kontrol numunelerine ait veriler ve GC kromatogramları Ek-5 ve Ek-6 da verilmiştir. TCD dedektörlü GC cihazının organik ve anorganik bir çok bileşeni tespit edebilecek yapıda iken sistemde yalnız hidrojeni tanımlaması sistemde hidrojenden başka bileşen olmadığını göstermektedir.

7.5. Helyum Eşliğinde Su Buharı Çinko Reaksiyonunda Helyum Debinin Etkisi

Helyum gazının sırasıyla 250, 500, 750, 1000 ve 1250 ml/dakika besleme hızları ile eriyik çinko içerirse su buharı taşınması ile ilgili olarak gerçekleştirilen çalışmamızda akış hızlarının artırılması ile oluşan hidrojen gazı miktarının doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Reaktöre taşınan su miktarının artmasına neden olan yüksek helyum debisi ile besleme uygulaması ile 20 °C de 250 ml/dakika ile 1250 ml/dakika besleme değerlerinde alınan sonuçlara göre hidrojen üretiminin % 2 den % 4,2 ye yükselerek 2,1

kat arttığı, 50 °C de 250 ml/dakika ile 1250 ml/dakika besleme değerlerinde alınan sonuçlara göre hidrojen üretiminin % 3,5 ten % 14,3 e yükselerek yaklaşık 4,1 kat arttığı, 80 °C de 250 ml/dakika ile 1250 ml/dakika besleme değerlerinde alınan sonuçlara göre hidrojen üretiminin % 7,9 dan % 42,4 e yükselerek yaklaşık 5,36 kat arttığı Çizelge 7.5 te bulunan verilerden hesaplanmıştır.

7.6. Helyum Eşliğinde Su Buharı Çinko Reaksiyonunda Sıcaklığın Etkisi

Helyum taşıyıcılığında gerçekleşen su buharı ile çinko oksidasyonu deneylerinde helyum debisinin reaksiyon verimi ile doğru orantılı olan ilişkisi yanında aşağıdaki değerlendirmelerden de görülebileceği gibi su banyosu sıcaklığının artması ile reaksiyon verimi artışı daha yüksek olmuştur.

20 °C de en yüksek yüzdesel içerik olan hidrojen üretimi % 4,2 iken su banyosu sıcaklığı 30 °C artarak 50 °C ye çıkarıldığında en yüksek hidrojen elde yüzdesi 3,4 kat artarak % 14,3'e yükselmiştir sıcaklık yine 30 °C artırılarak 80 °C ye getirildiğinde ise en yüksek hidrojen üretim yüzdesi 2,96 kat artarak % 42,4 değerine ulaşmıştır.

Toplamda sıcaklık 20 °C den 80 °C ye 3 kat artırıldığında ürün gaz içeriğindeki hidrojen miktarı yaklaşık 10 kat artmaktadır.

Helyum taşıyıcılığında su buharı ile çinkonun oksidasyonu deneyleri boyunca reaktör sistemi reaktör iç sıcaklığı 475 °C olacak şekilde sabit halde tutulmuş ve tüm çalışmalar bu sıcaklıktaki eriyik çinko ile gerçekleştirilmiş ve çıkış gaz sıcaklığı 62 °C ölçülmüştür.

7.7. Helyum ile Su Buharı Beslemesinde Ürünün GC Analiz Sonuçları

Taşıyıcı gaz olarak kullanılan Helyum sisteme enjekte edildiği hali ile çıkmakta bunun yanında sistem girişte su buharını sisteme taşımakta ve sistem içerisinde oluşan

hidrojeni de çıkışa taşımaktadır. Ek-6 da verilen GC kromatogramlarından da görüleceği gibi ürün içerisinde yalnız helyum ve hidrojen gazları tespit edilmiştir.

rn gazlarındaki yüzdelik oranlar itibariyle helyum ve hidrojen miktarları sisteme enjekte edilebilen su buharı miktarı ve taşıyıcı gaz olan helyumun miktarı ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. Sonuçlar

Bu çalışmada hidrojenin termokimyasal üretim metotlarından Çinko oksidasyonu ve suyun ayrışması prensibi ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Çinkonun su ile oksidasyonu deneylerinde çinkonun erime noktasına yaklaşıldıkça sistem ile yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen çalışmalara göre çok daha düşük verim ile hidrojen üretimi yapıldığı gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklardaki reaktör ile çalışmalarda suyun buharlaşması esnasında sıvı çinkonun ısınıyı kısmen yitirmesi sebebi ile hidrojen elde edilmesinin sınırlı kaldığı gözlenmiştir. Ancak yüksek sıcaklıklarda bu sorun ile karşılaşılmanın daha yüksek reaksiyon dönüşüm oranları ile düşük sıcaklıklardaki çalışmalara göre 24 kata kadar yükselen oranlarda hidrojen üretim debisi artmıştır.

Yüksek ve düşük debilerde hidrojen üretimi çalışmaları sırasıyla çinkonun su ile oksidasyonu ve çinkonun helyum taşıyıcılığında su buharı ile oksidasyonu deneyleri ile ulaşılmış birinci deney sisteminde 6,251 Nml/dakika debiye kadar hidrojen gazının kontrollü olarak üretimi sağlanmış ve ikinci deney sistemi ile 1,250 Nml/dakika debide % 42,4 oranında hidrojen içeren ürün gazına yani 392 Nml/dakika hidrojen üretimine ulaşılmıştır.

Sistem verimliliğinin tespit edildiği ön deneylerden sonra kontrollü olarak yüksek hidrojen debilerinde üretim için yüksek saf su beslemesi uygulamaları yapılabilmektedir.

8.2. Öneriler

İlerleyen çalışmalarda sürekli daha düşük sıcaklıklarda daha farklı ekonomik metaller ile düşük enerji ve materyal maliyeti ile hidrojen üretim metotları geliştirilmelidir. Kullanılan materyalin geri kazanımı ile ilgili olarak çinko oksit'in rejenerasyon işlemi için pirometalurji ve hidrometalurji uygulamaları mevcut olup yüksek saflıklara ulaşılabilmesi ve enerji maliyetlerinin pirometalurjik yöntemlere göre düşürülebilmesi

için Ek-7 de elektroliz şeması halinde sunulan hidrometalurjik sistemin kullanılması önerilir. Bu işlemin kesikli reaktörlerden öte sürekli reaktörler ile gerçekleştirilmesi hidrojen üretiminde sürekliliği sağlayacağı için ve depolama gereksinimlerini ortadan kaldıracağı için önemlidir.

Hidrojen gazının yüksek maliyetlere sahip sistemlerle depolanabilmesi tutuşma hızının yüksekliği nedeni ile patlama reaksiyonu vererek oksidasyonu gibi sakıncaları nedeni ile üretim sistemlerinin hidrojeni sürekli olarak su gibi güvenli ve ekonomik depolama imkanlarına sahip bir kaynaktan üretme çabaları şeklinde sürdürülmelidir.

KAYNAKLAR

1. İnternet : Wikipedia web sitesi “Hidrojen” <http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen> (2007).
2. İnternet : Wikipedia web sitesi “Çinko” <http://tr.wikipedia.org/wiki/Cinko> (2007).
3. Coffey, T., “Hydrogen as a fuel for Department of Defense”, *Defense Horizons*, 36: 3-4 (2003).
4. Yıldız, İ.E., “Buji Ateşlemeli Motorda LPG ve Hidrojen Kullanımının Performans ve Emisyonlara Etkisinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-14 (2004).
5. İnternet : Ataçelik web sitesi “Ametal Özellikleri” http://www.atacelik.org/ametel_ozellikleri.html (2007).
6. Dinçer, İ., Technical, “Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 265-285 (2002).
7. Gosselink, J.W., “Pathways to a More Sustainable Production of Energy: Sustainable Hydrogen A Research Objective for Shell International”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1125-1129 (2002).
8. İnternet : Gren Car Congress web sitesi “Buhar metan yapılandırması” http://www.greencarcongress.com/2006/08/onsite_steam_me.html (2007).
9. Murcak, A., “Dizel Motorlarında Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanılmasının Motor Performansına ve Egzoz Emisyonlarına Etkisinin Deneysel Analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 7-10 (2003).
10. Hyun-Seog R., “Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni/0-Al₂O₃ Catalysts, Effect of Ni Content” *Korean Chem Soc*, 23: 1166-1167 (2002).
11. Rosen, M.A., “Comparative Efficiency Assessments For a Range of Hydrogen Production Processes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(8): 653-659 (1998).
12. İnternet : Ukidek web sitesi “Çözümler” http://www.ukidek.org/bildiriler/Cozumler_12.doc (2007)
13. İnternet : Wikipedia web sitesi “Hidroelektrik” <http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidroelektrik> (2007).
14. İnternet : Dokuz Eylül Üniversitesi web sitesi “Genel Bilgi” <http://www.eng.deu.edu.tr/jenarum/turkish/gnblbg.htm> (2007).

15. İnternet : Wikipedia web sitesi “Jeotermal Enerji”
http://tr.wikipedia.org/wiki/Jeotermal_Enerji (2007).
16. İnternet : Wikipedia web sitesi “Güneş enerjisi”
http://tr.wikipedia.org/wiki/Günes_enerjisi (2007).
17. İnternet : Amerikan Enerji Bakanlığı web sitesi “Highlights”
<http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/highlights.html> (2007).
18. İnternet : Wikipedia web sitesi “Nükleer Enerji”
http://tr.wikipedia.org/wiki/Nukleer_enerji (2007).
19. Tosti, S., Basile, A., Chiappetta, G., “Pd-Ag membrane reactors for water gas shift reaction”, *Chemical Engineering Journal*, 93: 23-30 (2003).
20. Armor, J.N., “The multiple roles for catalysis in the production of Hydrogen”, *Applied Catalysis A General*, 176: 159-176 (1999).
21. Anonymous, “Guide to Use LPG”, *BRC Gas Equipments*, Italy, Kitap: 33-46 (1995).
22. Nikulshina, V., “CO₂ capture from air and co-production of H₂ via the Ca(OH)₂ – CaCO₃ cycle using concentrated solar power – Thermodynamics analysis”, *Energy Journal*, 2: 9-14 (2005).
23. Kubo, S., A “Demonstration study on a Closed-Cycle Hydrogen Production by the thermochemical Water-Splitting Iodine-Sulfur Process”, *Nuclear Engineering And Design*, 233: 347-354 (2004).
24. Berman, A., “The Kinetics of Hydrogen Production in the Oxidation of liquid Zinc with Water Vapor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25: 957-967 (2000).
25. Harvego, E.A., Reza, S.M.M., Richards, M., Shenoy, A., “An evaluation of reactor cooling and coupled hydrogen production processes using the modular helium reactor” *Nuclear Engineering And Design*, 236: 1481-1489 (2006).
26. Stephane, A., Gilles, F., “Thermochemical hydrogen production from a two-step solar driven water splitting cycle based on cerium oxides” *Solar Energy*, (Baskıda) (2006).
27. Eward, R., “Requirements for advanced mobile storage systems”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23: 803-814 (1998).

EKLER

EK-1. Bazı yakıtların tutuşma davranışları

Yakıt olarak hidrojenin diğer bazı yakıtlar ile kıyaslandığında tutuşma kabiliyeti itibariyle tercih edilir oranda düşük sıcaklıklarda tutuşabilecek bir yapıya sahiptir.

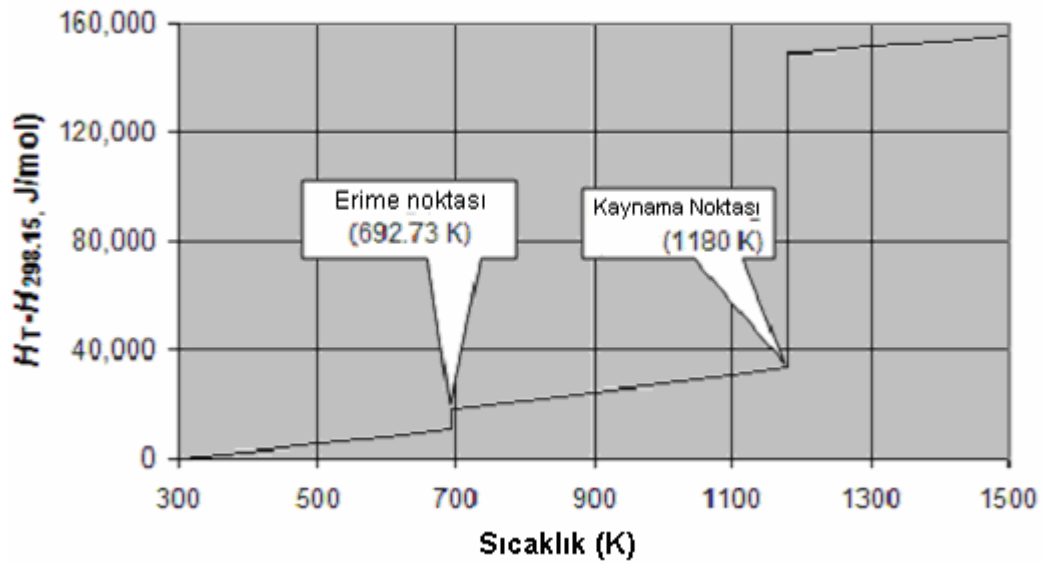
Benzin içeriğine sahip yakıtların ortalama tutuşma enerjisi minimum 0,45 milijoule ve metan gazının ortalama tutuşma enerjisi 0,43 milijoule iken hidrojenin tutuşma enerjisi çok daha düşük olan 0,02 değerine kadar inebilmektedir [4].

Tutuşma sırasında hava yakıt karışım oranının ısı verimi doğrudan etkilemektedir.

Hidrojenin yakıt olarak kullanılması ile ilgili çalışmalarda temel alınan bu bilgileri ışığında minimum tutuşma enerjilerinden görüldüğü gibi metan benzin ve heptan'a göre oldukça düşük tutuşma enerjisi ile alev alabilmekte ve soğuk havalarda da tutuşma anlamında sorun oluşturmeyen bir yakıt olma özelliği göstermektedir [4].

EK- 2. Çinko elementine ait erime ve kaynama davranışı

Çinkonun molar ısısı erime ve kaynama noktalarına ait veriler 298,15 K de ve 1 atm basınç altında Şekil 2.1’de verilmiştir. Çinko için erime entalpisi (ΔH°_m) 7,323 J/mol dır ve buharlaşma entalpisi (ΔH°_v) 115,330 J/mol dır.



Şekil 2.1. Elementel çinko erime ve kaynama davranışı.

Reaktör içerisinde oluşan Çinko oksidin erime sıcaklığı $2,985^{\circ}\text{C}$ olup yoğunluğu ise $5,67\text{ g/cm}^3$ dır ve reaktör içerisinde sıvı Çinkonun üzerinde toz tabakası halinde bulunmaktadır. Bu form Hidrojen oluşumu esnasında çinkonun reaksiyona girmeyen su ile köpürmesini kısmen engelleyen bir yapı teşkil ederek reaksiyona girmeyen Çinkonun su buharı etkisi ile köpürerek dışarı çıkmasını kısmen engellemektedir.

EK- 3. Örnek reaktör hesaplamaları

Reaksiyon yolu için öngörülen uzunluk 40 mm olup reaktör içerisine enjekte edilen suyun kabarcık ölçülerine ve birim zamandaki kabarcık sayısı bilgilerine paslanmaz çelik tip reaktör olması nedeni ile deneysel olarak ulaşamamaktayız. Reaksiyona ait dönüşüm verilerine ürün gazın su tutucu kolondan geçirilmesi sonrası alınan gazın içerik analizi ve hacimsel debisi verileri ile ulaşılmıştır.

Reaktöre ait ölçüler Çizelge 3.1’de verilmiştir. İç alan ve uygun numune yüksekliği için gereken çinko miktarı hesaplaması aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.1. Reaktör sisteminin ölçüleri

Reaktör et kalınlığı	2 mm
Reaktör yüksekliği	76 mm
Reaktör çapı (dıştan dışa)	170 mm
Reaktör içi enjeksiyon borusu uzunluğu	64 mm
Enjeksiyon borusu kalınlığı	24 mm
Reaktör dışı Enjeksiyon borusu uzunluğu	186 mm
Enjeksiyon borusu et kalınlığı	1.2 mm
Enjeksiyon borusu delik sayısı	9
Enjeksiyon delik çapı/adet	1,5 mm
Enjeksiyon borusundaki deliklerin pozisyonu	Reaktör tabanına doğru
Reaktör içinde istenen sıvı çinko yüksekliği	40 mm

Reaktörün başlangıç koşullarına uygun hacimde çinko kullanılarak doldurulması, reaktördeki enjeksiyon borusu hacminin hesaplanması, temizleme işlemi için kullanılacak hacmin hesaplanması ve eriyik çinko için ağırlıkça kullanımın her bir deney için belirlenmesi için yapılan çalışmalar ve hesaplamalar aşağıda sunulmuştur.

EK-3. (Devam) Örnek reaktör hesaplamaları

Toplam reaktör hacmi: V_t

$$V_t = \pi r^2 h$$

$$V_t = 3,14 * (3,6)^2 * 16,6 = 675 \text{ cm}^3.$$

Reaktör içerisindeki enjeksiyon borusunun kapladığı hacim için

$$V_{\text{Enj.B.}} = 1,25^2 * 3,14 * 6,2 = 30,4 \text{ cm}^3$$

Reaktör içerisinde 40 mm yükseklikte Zn için gerekli sıvı çinko miktarı için:

$$M_{\text{Zn}} = ?$$

Reaktör taban alanı için $A_R = \pi r^2$ denkleğinden

$A_R = 40,7 \text{ cm}^2$ ve 4 cm reaksiyon yolu için gerekli reaktör hacmi ise

$$V_{\text{rxn}} = \pi r^2 h \text{ denkleğinden } V_{\text{rxn}} = 40,7 * 4 = 162,8 \text{ cm}^3 \text{ tür.}$$

Enjeksiyon borusunun reaktör içinde kalan ölü hacmi düşölürse

$$V_{\text{rxn}} = 162,8 - 30,4 = 132,4 \text{ cm}^3 \text{ tür bu hacim için gereken Zn miktarı için}$$

$$D_{\text{Zn}} = 7,113 \text{ g / cm}^3 \text{ ise}$$

$$M_{\text{Zn}} = 941,76 \text{ g}$$

Her bir deney için 40 mm yüksekliğinde reaksiyon yoluna ulaşmak amacıyla sisteme 942 g Çinko yüklenmesi gerekmektedir.

Tüm deneyler boyunca 40 mm yüksekliğinde reaksiyon yoluna ulaşmak amacıyla sisteme 942 g Çinko yüklemesi yapılarak çalışılmıştır.

EK- 4. Hidrojen üretim metotları enerji ve exerji kıyaslamaları

Hidrojen üretimi için uygulanmakta olan metotların enerji ve exerji dönüşümleri doğru üretim metodunun seçilebilmesi açısından önemlidir. Bu konu ile ilgili veriler Çizelge 4.1’de bulunmaktadır. Rosen ve arkadaşları aşağıda bulunan ve endüstriyel ölçekte kabul görmüş metotların mukayeselerinin bulunduğu tabloyu hazırlamışlardır [11].

Çizelge 4.1. Hidrojen üretim metotları enerji exerji oranları

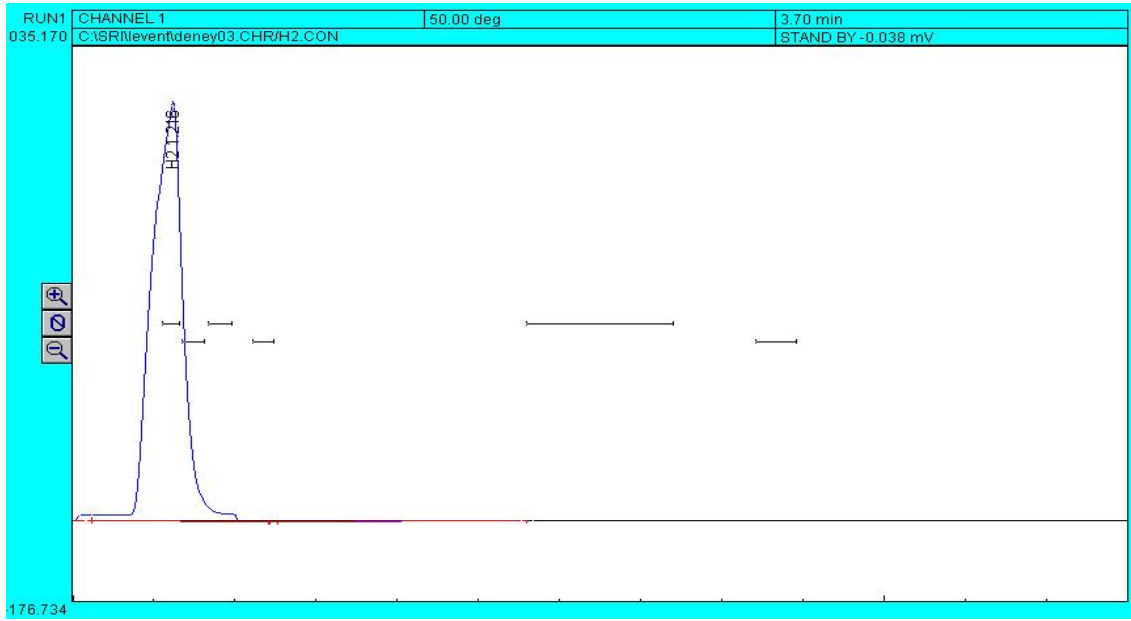
Kategori	Proses tipi	Enerji (%)	Exerji (%)
Hidrokarbon bazlı Üretim	Buhar Metan Yapılandırması	86	78
	Kömür Gazlaştırma	59	49
Hidrokarbonsuz üretim metotları	Suyun bilinen elektrolizi	30	26
	Elektrolizde ileri teknoloji	49	41
	Termokimyasal su ayrımı	21	19
Ototerml yöntemler	SMR ve bilinen elektroliz	55	48
	SMR ve ileri elektroliz	70	62
	SMR ve termokimyasal su ayrımı	45	40

Çizelge 4.1’de hidrojen üretim metotlarının temel enerji ve exerji verimlilik değerlendirmeleri sunulmuştur.

EK- 5. Çinkonun su ile oksidasyonu ile hidrojen üretimi deneylerine ait ürün gaz numunelerinin gc cihazı ile alınan içerik analiz komatogramlarıdır.

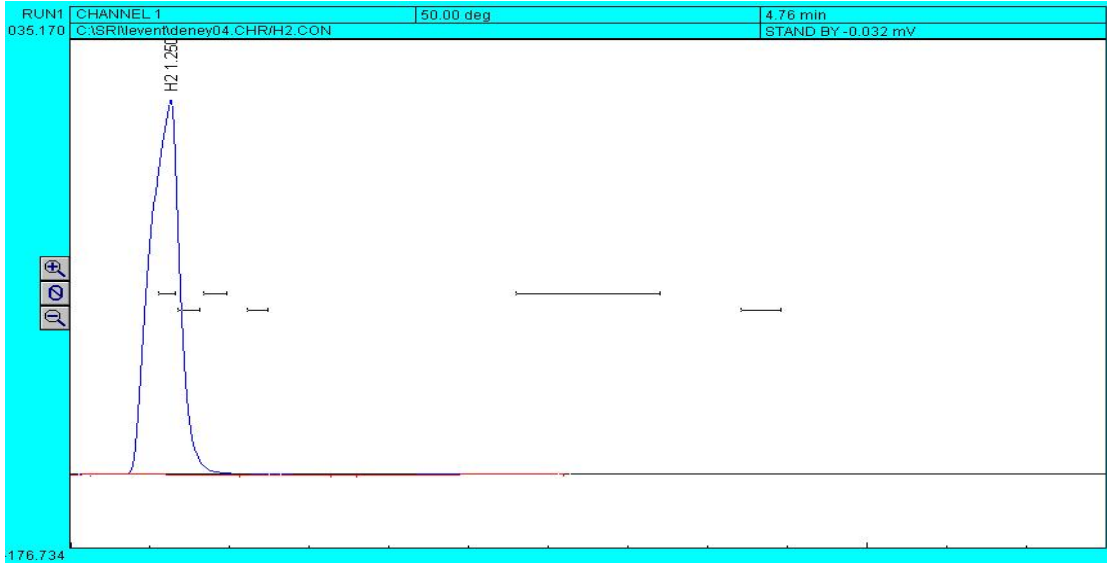


Şekil 5.1. Reaktör 425 °C sıcaklıkta iken alınan ürün gazın GC analizi

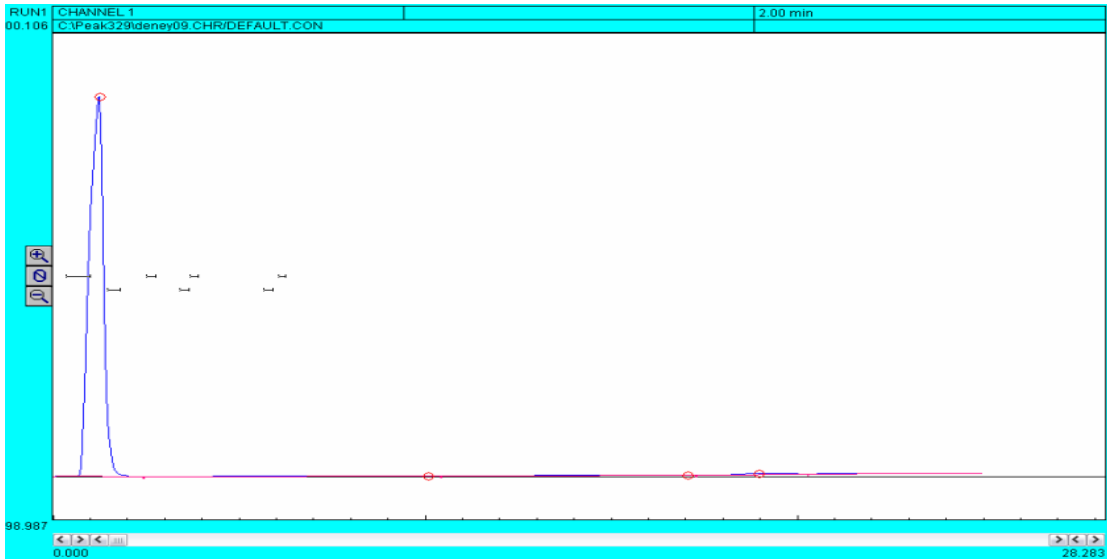


Şekil 5.2. Reaktör 450 °C sıcaklıkta iken alınan ürün gazın GC analizi

EK-5. (Devam) Çinkonun su ile oksidasyonu ile hidrojen üretimi deneylerine ait ürün gaz numunelerinin gc cihazı ile alınan içerik analiz komatogramlarıdır.



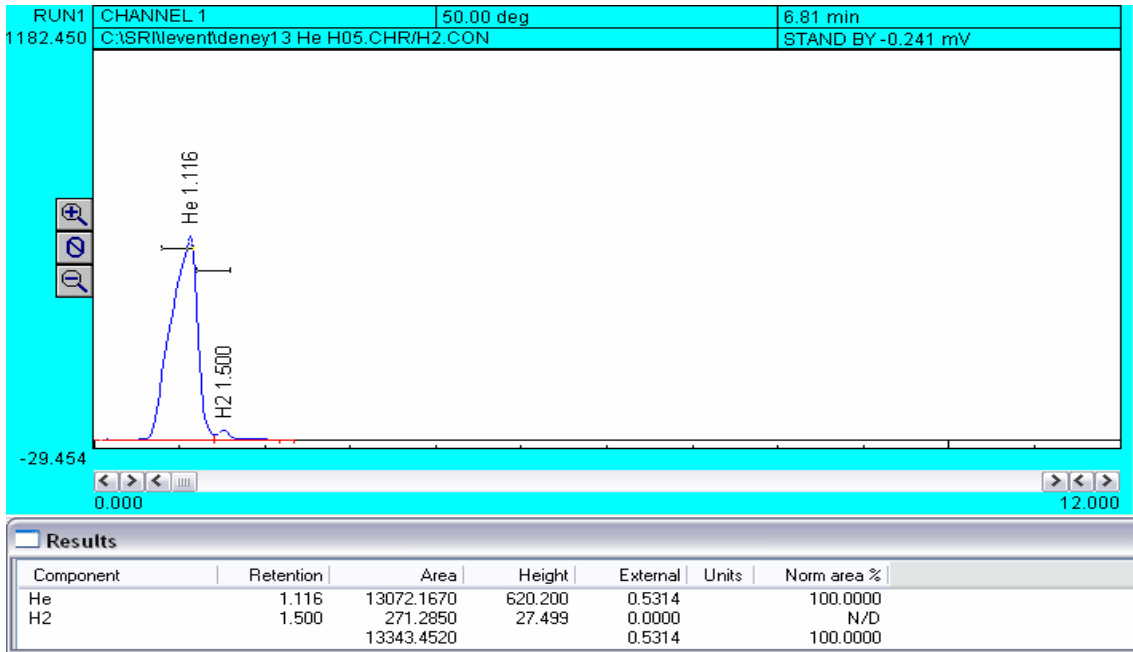
Şekil 5.3. Reaktör 475 ⁰C sıcaklıkta iken alınan ürün gazın GC analizi



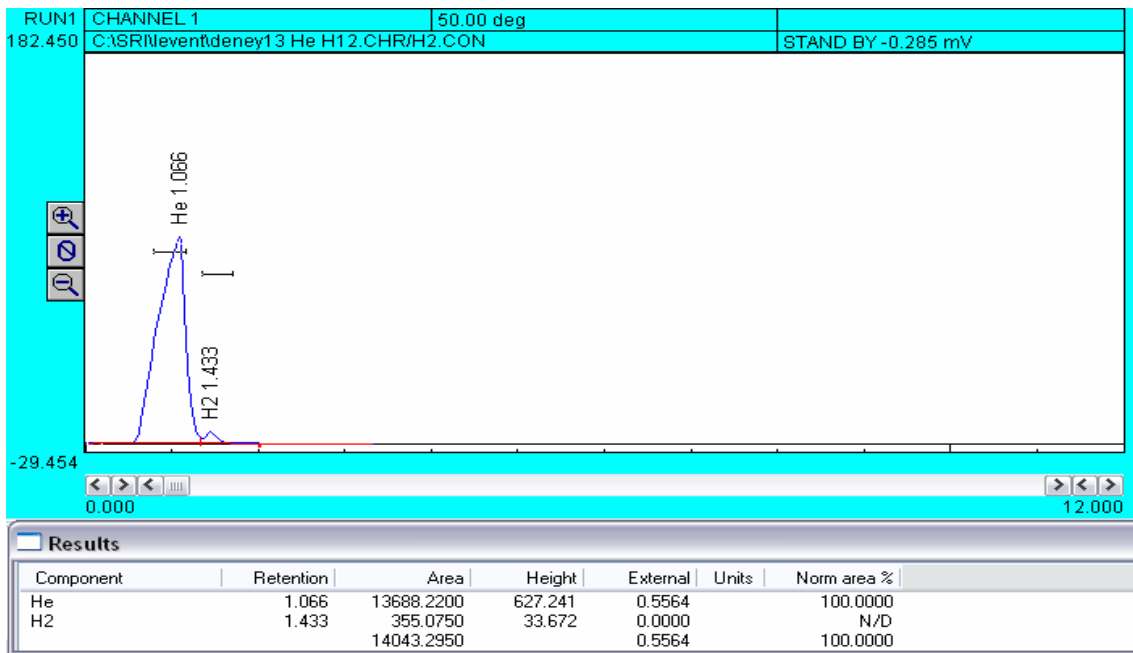
Şekil 5.4. Reaktör 500 ⁰C sıcaklıkta iken alınan ürün gazın GC analizi

Şekil 5.1, Şekil5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4 ile verilen kromatogramlarda ürün gaz içerisinde yalnız hidrojenin bulunduğu görülmektedir.

EK-6 Çinkonun helyum taşıyıcılığında su buharı ile oksidasyonu deneylerine ait ürün içerik ve miktarsal analizleridir.

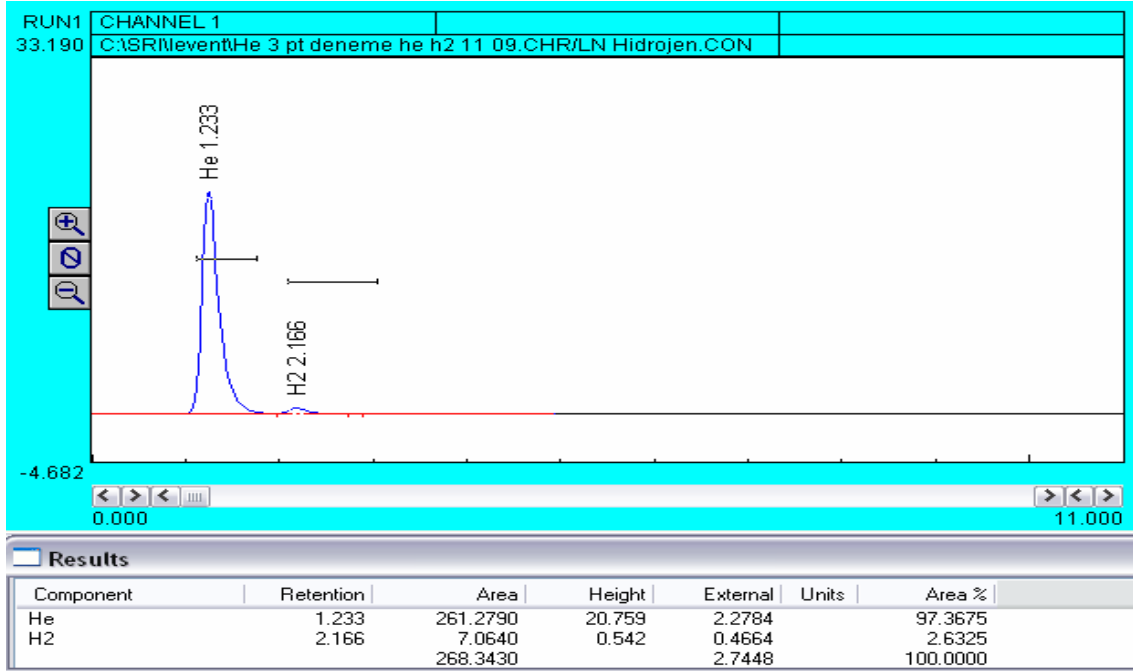


Şekil 6.1. 20 °C de yapılan 1. deney % 2,03 Hidrojen % 97,07 Helyum içeriği analizi

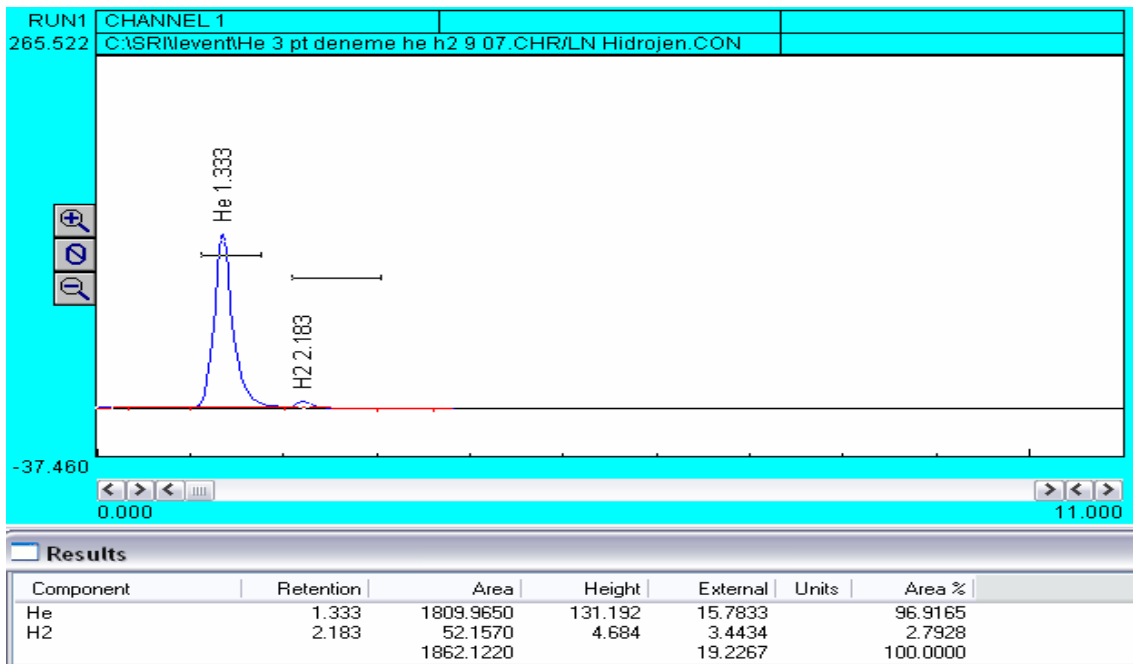


Şekil 6.2. 20 °C de yapılan 2. deney % 2,52 Hidrojen % 97,48 Helyum içeriği analizi

EK-6 (Devam) Çinkonun helyum taşıyıcılığında su buharı ile oksidasyonu deneylerine ait ürün içerik ve miktarsal analizleridir.

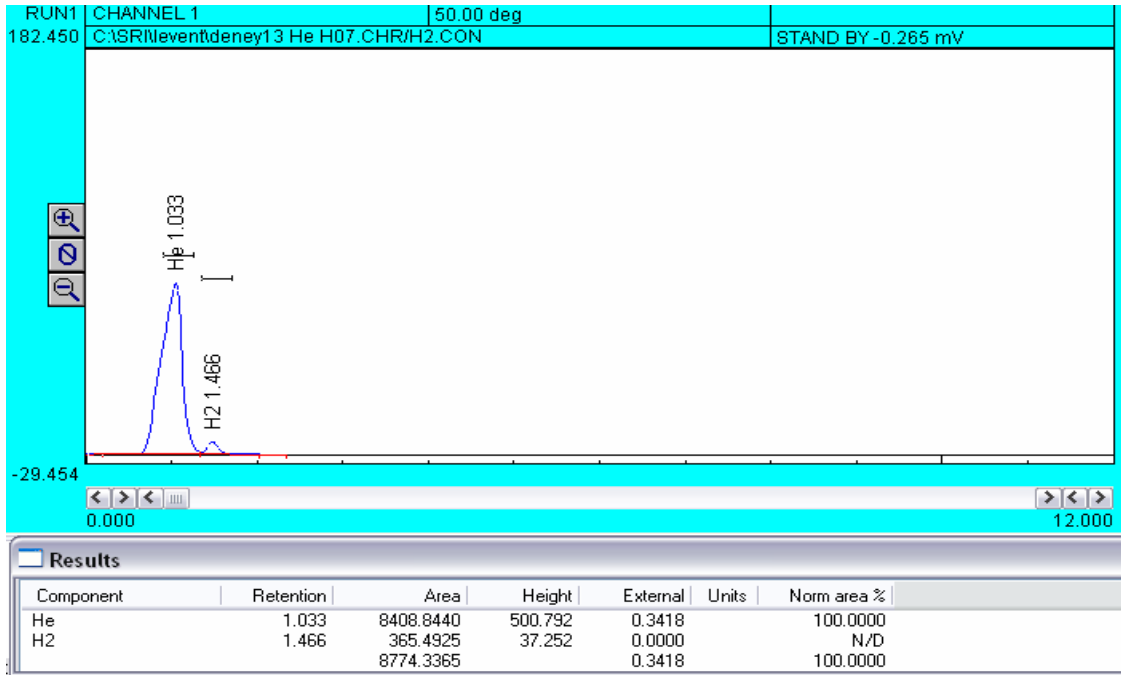


Şekil 6.3. 20 °C de yapılan 3. deney % 2,6 Hidrojen % 97,4 Helyum içeriği analizi

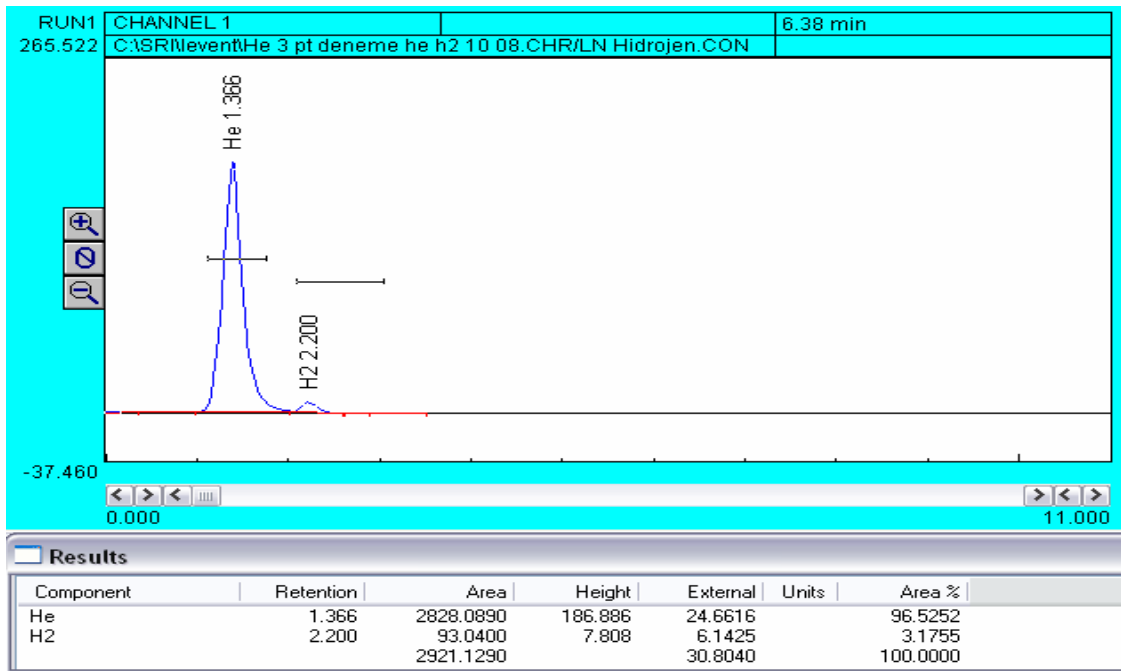


Şekil 6.4. 20 °C de yapılan 4. deney % 3 Hidrojen % 97 Helyum içeriği analizi

EK-6 (Devam) Çinkonun helyum taşıyıcılığında su buharı ile oksidasyonu deneylerine ait ürün içerik ve miktarsal analizleridir.

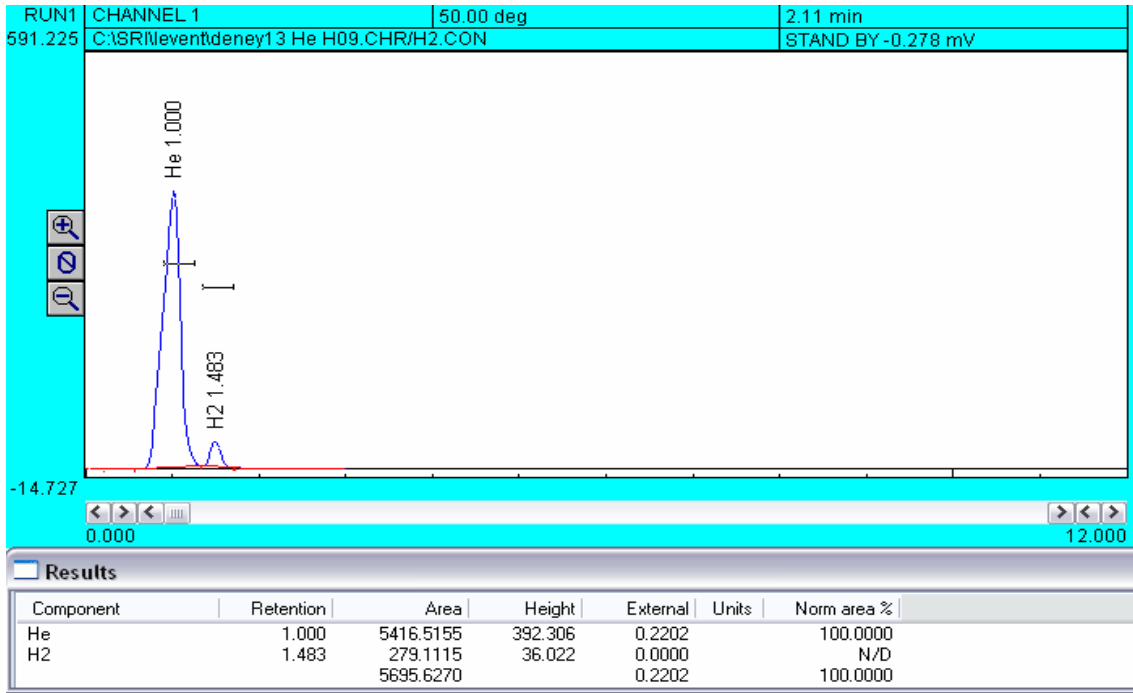


Şekil 6.5. 20 °C de yapılan 5. deney % 4,16 hidrojen % 95,84 Helyum içeriği analizi

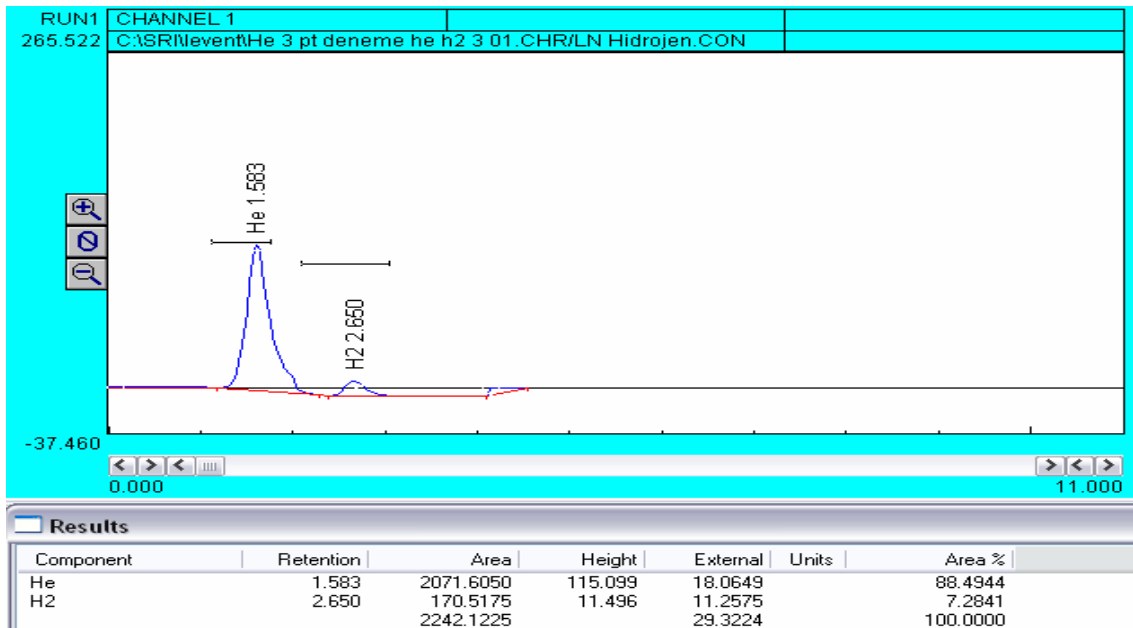


Şekil 6.6. 50 °C de yapılan 1. deney % 3,5 Hidrojen % 97,5 Helyum içeriği analizi

EK-6 (Devam) Çinkonun helyum taşıyıcılığında su buharı ile oksidasyonu deneylerine ait ürün içerik ve miktarsal analizleridir.

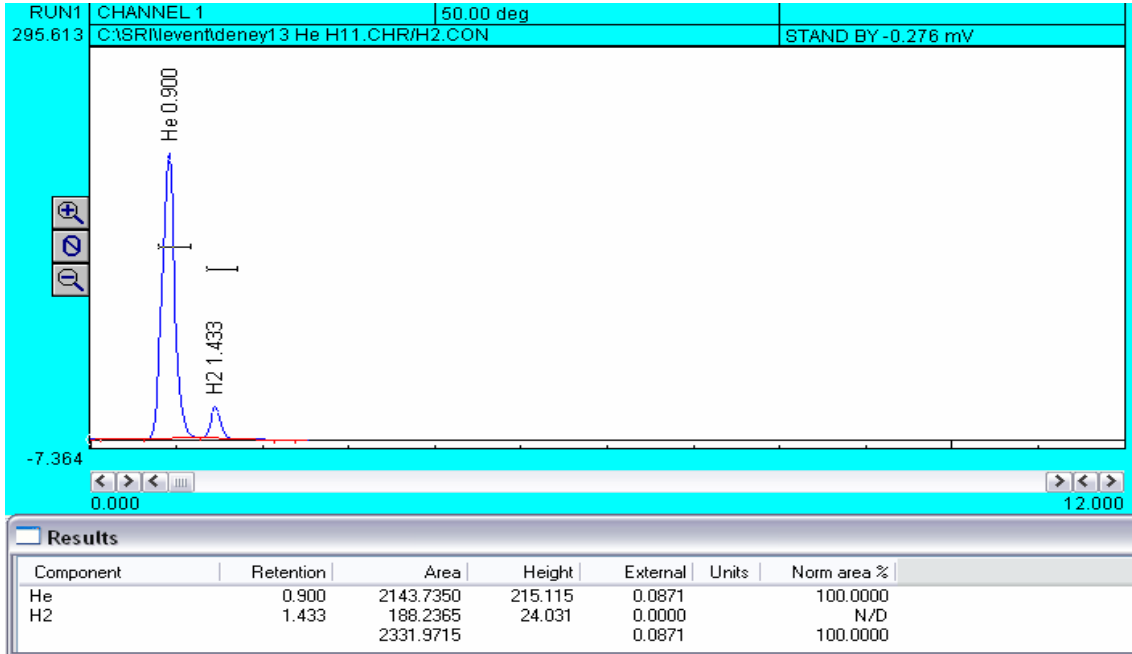


Şekil 6.7. 50 °C de yapılan 2. deney % 4,9 Hidrojen % 95,1 Helyum içeriği analizi

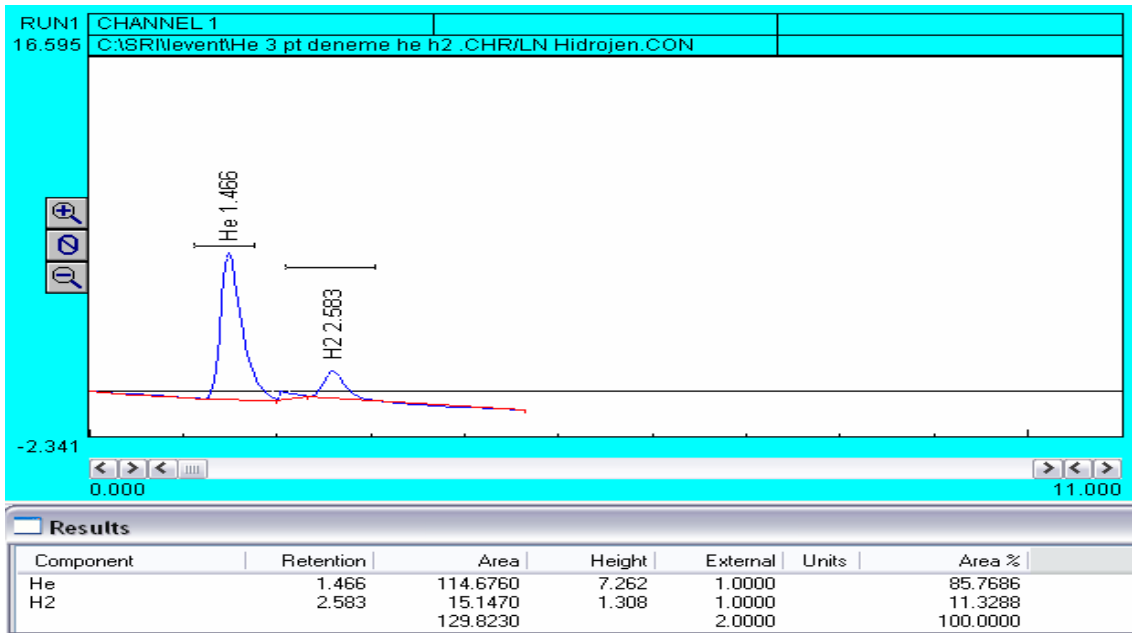


Şekil 6.8. 50 °C de yapılan 3. deney % 7,7 Hidrojen % 92,3 Helyum içeriği analizi

EK-6 (Devam) Çinkonun helyum taşıyıcılığında su buharı ile oksidasyonu deneylerine ait ürün içerik ve miktarsal analizleridir.

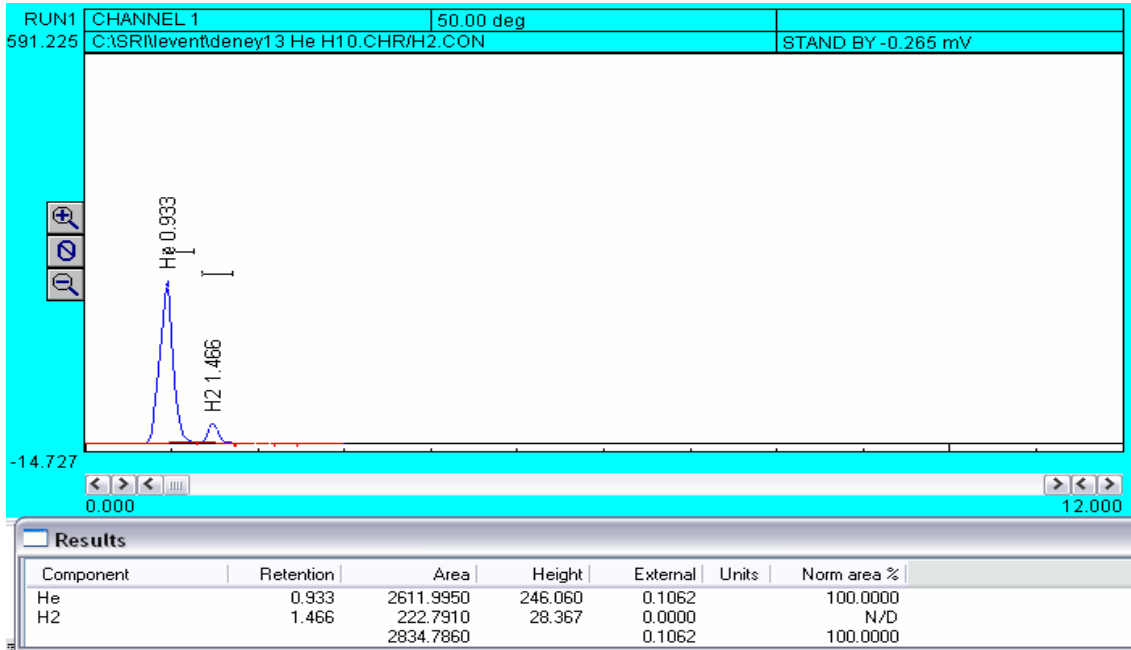


Şekil 6.9. 50 °C de yapılan 4. deney % 8,78 Hidrojen % 91,22 Helyum içeriği analizi

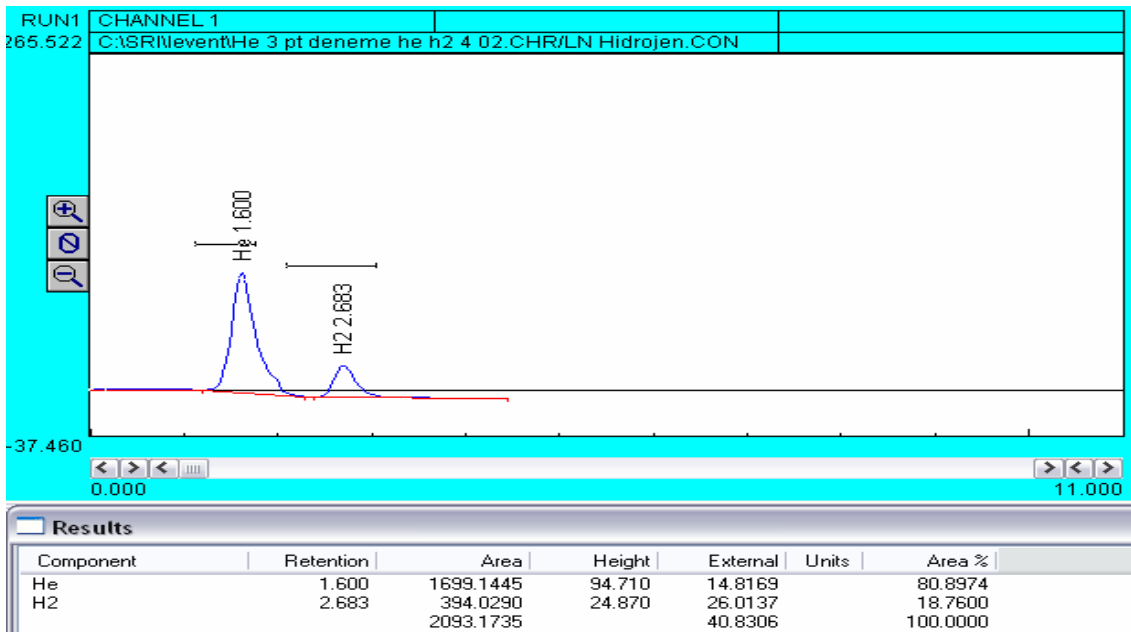


Şekil 6.10. 50 °C de yapılan 5. deney % 14,3 Hidrojen % 85,7 Helyum içeriği analizi

EK-6 (Devam) Çinkonun helyum taşıyıcılığında su buharı ile oksidasyonu deneylerine ait ürün içerik ve miktarsal analizleridir.

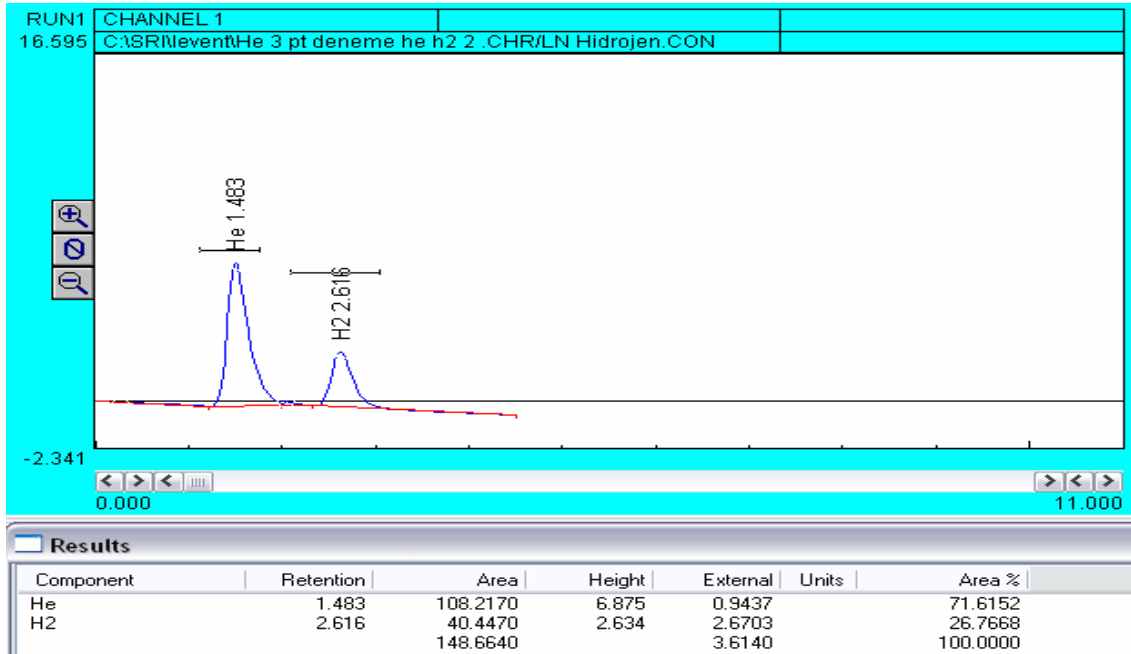


Şekil 6.11. 80 °C de yapılan 1. deney % 7,9 Hidrojen % 92,1 Helyum içeriği analizi

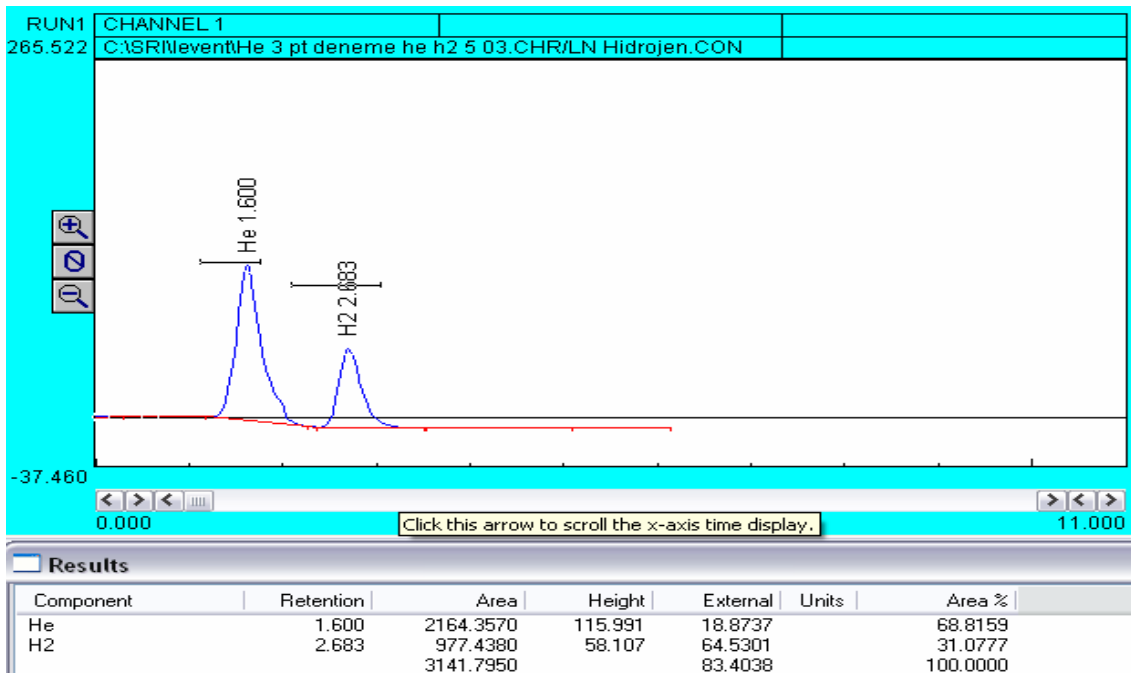


Şekil 6.12. 80 °C de yapılan 2. deney % 19 Hidrojen % 81 Helyum içeriği analizi

EK-6 (Devam) Çinkonun helyum taşıyıcılığında su buharı ile oksidasyonu deneylerine ait ürün içerik ve miktarsal analizleridir.

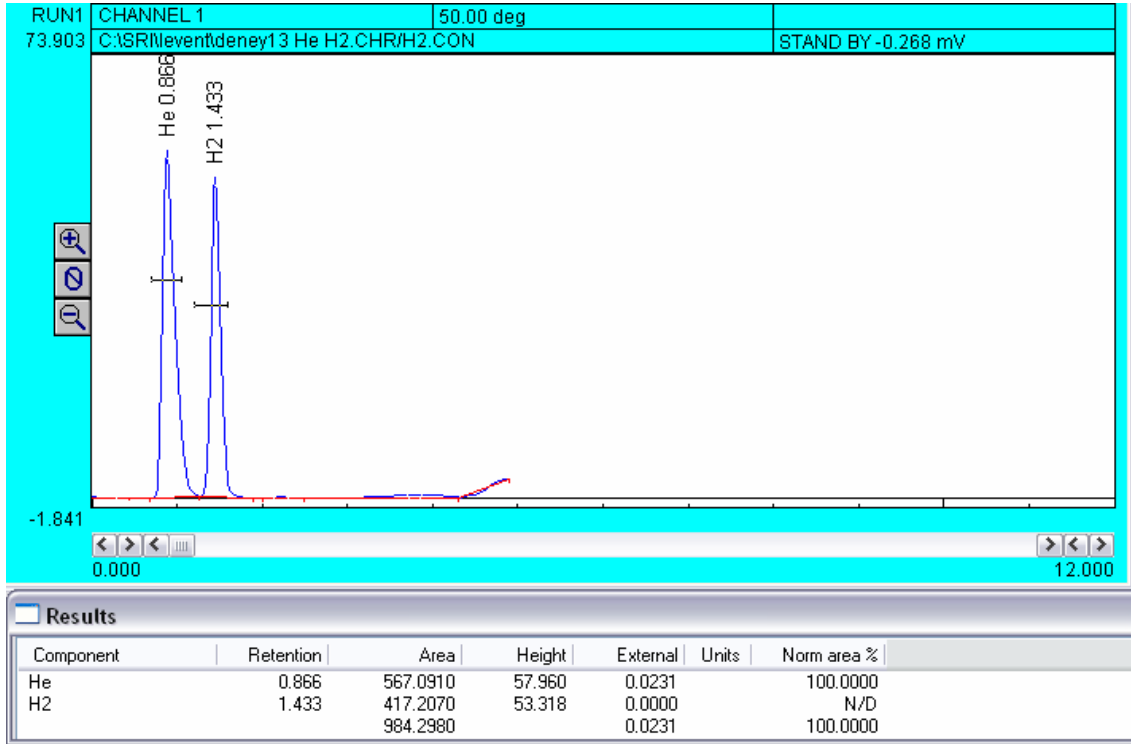


Şekil 6.13. 80 °C de yapılan 3. deney % 28,4 Hidrojen % 71,6 Helyum içeriği analizi



Şekil 6.14. 80 °C de yapılan 4. deney % 31,2 Hidrojen % 68,8 Helyum içeriği analizi

EK-6 (Devam) Çinkonun helyum taşıyıcılığında su buharı ile oksidasyonu deneylerine ait ürün içerik ve miktarsal analizleridir.



Şekil 6.15. 80 °C de yapılan 5. deney % 42,4 Hidrojen % 57,6 Helyum içeriği analizi

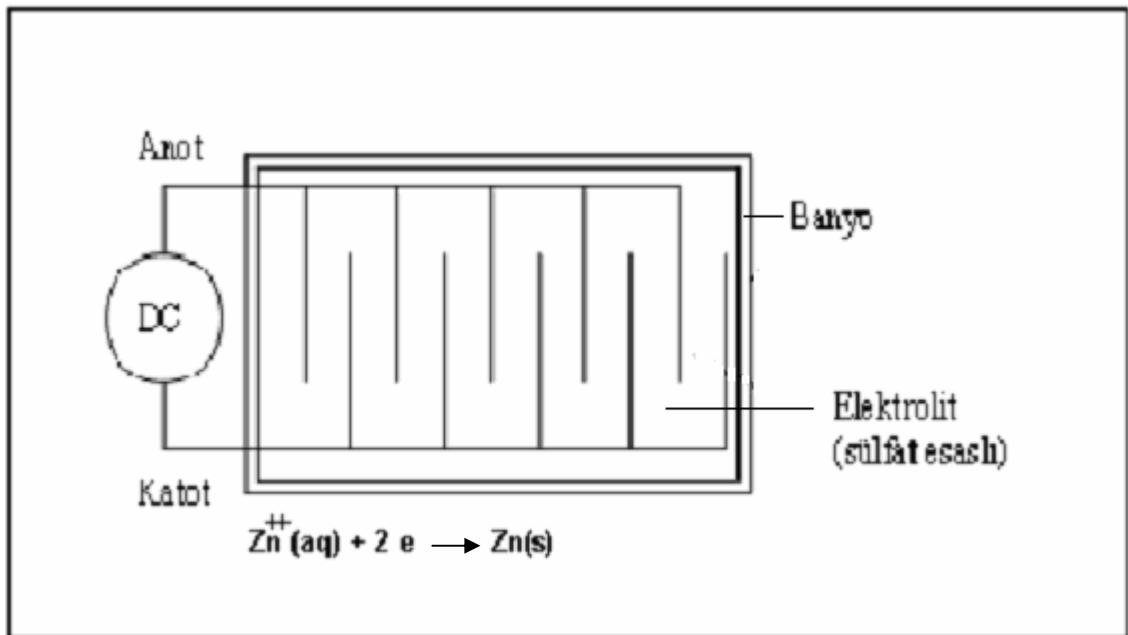
Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3, Şekil 6.4, Şekil 6.5, Şekil 6.6, Şekil 6.7, Şekil 6.8, Şekil 6.9, Şekil 6.10, Şekil 6.11, Şekil 6.12, Şekil 6.13, Şekil 6.14 ve Şekil 6.15'te verilen kromatogramlar ile helyum taşıyıcılığında gerçekleştirilen tüm deney numunelerinin analiz sonuçları verilmiştir. 1., 2., 3., 4. ve 5. deneyler şeklinde verilen bilgi, sırasıyla 250, 500, 750, 1000 ve 1250 ml/dakika gaz giriş hızlarını belirtmektedir.

GC cihazında standart çalışması ile ilgili olarak hidrojen ve helyum gazlarının yalnız başlarına GC cihazına enjeksiyonu ve tutunma süresi tespiti çalışmaları deneylerden önce yapılmış ve deneysel bulgular bölümünde verilmiştir.

EK-7 Çinko oksitinin rejenerasyonu

Deneysel kısımda bahsedildiği şekilde kullanılan metalik çinkonun reaksiyon sonucu çinko oksite dönüşmesi reaksiyonun sonlanması ve hidrojen üretiminin durması anlamına gelmektedir.

Çinkonun oksidinden üretimi ile ilgili olarak pirometalurjik yöntem yüksek sıcaklık prosesi olduğu ve yüksek saflıklara ulaşamadığı için maliyet ve kalite anlamında tercih edilmeyen yöntem olarak kabul edilmekte bunun yanında hidrometalurjik işlem ise ister çinko içeren filizlerden elde edilen minerallerin öncelikle flotasyon yolu ile liç işlemine tabi tutulması sonrası sülfirik asitle çözülerek çinko katot üzerinde elektroliz ile toplanması olsun isterse çinko oksidin sülfirik asit ile çözültisinin yine aynı şekilde çinko katot üzerinde toplanması şeklinde elde edilmektedir.



Şekil 7.1. Çinkonun hidrometalurjik yöntemle elektrolizi

Şekil 7.1’de verilen elektroliz yönteminde, elektrolitik banyoda çöktürülen veya katotta toplanan metal kolaylıkla öğütülerek ince toz haline getirilir ve üretilen tozlar yıkanarak elektrolitten iyice temizlenir.

EK-7 (Devam) inko oksitin rejenerasyonu

Katotta toplanan çinkonun kurutma işlemi asal gazlar altında yapılarak oksitlenme önlenir. Bu metot ile üretilen elektrolitik tozların en büyük avantajı yüksek saflığa sahip olmalarıdır.

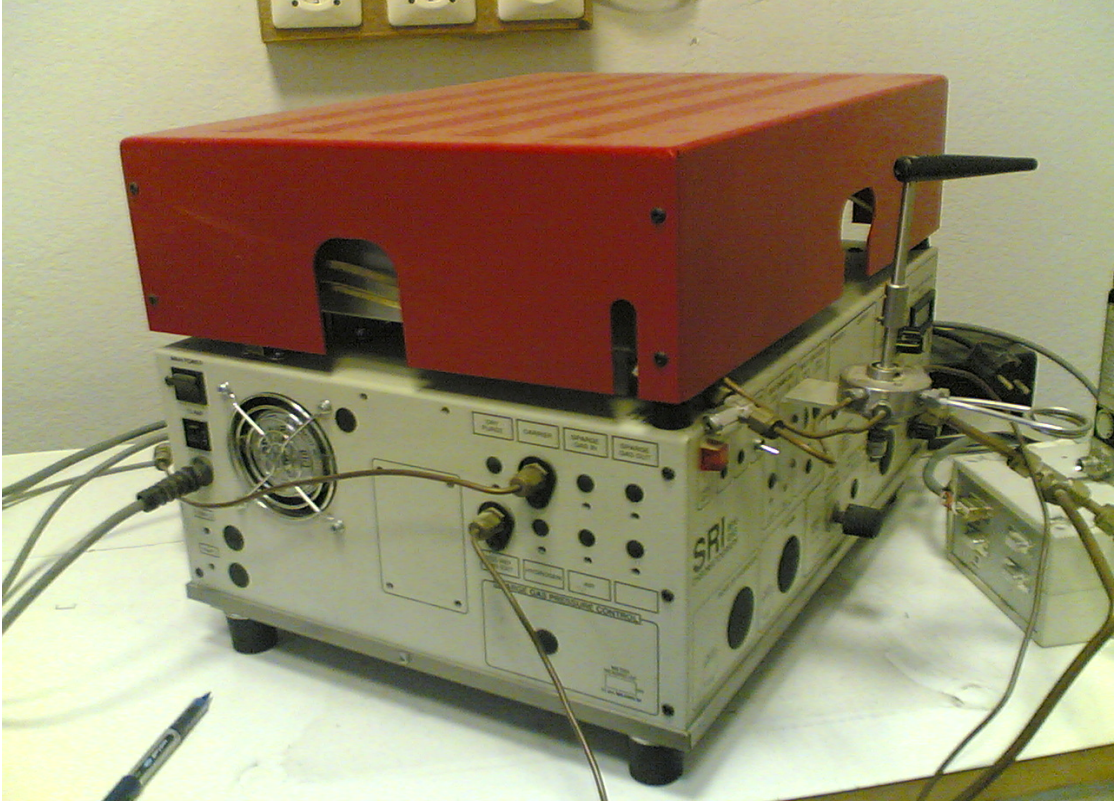
EK- 8 Gaz kromatografi cihazı çalışma prensibi

1. Gaz Akışı tüpten açılır.
2. Güç anahtarı “off” pozisyonundadır.
3. Taşıyıcı gaz olarak Argon kullanılan sistemimizde tüpün kapalı olduğu kontrol edilir ve tüp tepesindeki vanadan açılır.
4. Cihaz ile bilgisayar açılır ve gelen gazın yeterli olduğu cihaz üzerindeki “flow” anahtarı ile kontrol edilir.
5. Sistemin kolon fırını, dedektör ve enjeksiyon bloğu için çalışma programlarına uygun olarak gerekli sıcaklıklara gelmesi beklenir.
6. Termal iletkenlik dedektörünün sinyal alabilmesi için amplifier butonunun “off” pozisyonundan “low” pozisyonuna getirilmesi gerekmektedir.
7. Bu işlemden sonra light gas analizi için verilen standart çalışma sıcaklık debi ve kolon özellikleri kontrol edilerek sistemin bu veriler ile yüklenmesi sağlanır.
8. Sistemin istenen çalışma verilerine ulaşması ile birlikte enjeksiyona hazır olduğu bilgisayar üzerinden ve cihaz üzerinden yeşil ışık yanması ile teyit edilir.
9. Gaz akışı için 13 ml/dakika debi ile çalışan sisteme gas tight enjektör ile numune olarak alınmış gaz verilir enjeksiyon hacmi kullanılan kolonun toplam iç hacmine göre yapılmalı kolon hacmi asla geçilmemelidir.
10. Cihazın enjeksiyon ile kromatogram almaya başlaması için dedektörün bağlı olduğu kanala ait start butonuna zaman kaybetmeden basılır.

EK- 8 (Devam) Gaz kromatografi cihazı çalışma prensibi

11. Cihazın birbirinden ayırdığı bileşenlerin kromatogramda farklı bekleme zamanları sergileyerek ayrı ayrı zamanlarda çıkışları gözlenir.
12. Dataların tamamı alındıktan sonra alınan kromatogram çalışanın ismi ve çalışma numune ismi belirtilerek kayıt edilir.
13. Cihazın çalışma sonrası kapatılması sürecinde ise kolonda hiçbir şey kalmadığından emin olunur.
14. Sistem bekleme programı çalıştırılarak soğumaya alınır dedektör yanında bulunan amplifier butonu tekrar “off” pozisyonuna alınır.
15. Dedektör ve enjeksiyon bloğu sıcaklıkları yaklaşık 100 °C ye indiğinde sistem kapatılabilir ve daha sonra bağlı bulunan bilgisayar ile tüp kapatılarak sistemden çıkılır.

EK-9 GC Cihazı



Şekil 9.1. TCD dedektörlü GC cihazı

Şekil 9.1’de hafif gazları analiz etmekte kullanılan ısı iletkenlik dedektörüne sahip gaz kromatografi cihazı gösterilmiştir.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : NURALIN, Levent
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 18.06.1975 Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 483 63 93
 Faks : ---
 e-mail : leventnur@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	İnönü Üniversitesi/ Kimya Müh. Bl	1997
Lise	Kimya Meslek Lisesi	1991

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-2008	Nanotek ltd. Şti.	Satış sorumlusu
2004-2006	İncekara Holding	Satış sorumlusu

Yabancı Dil

İngilizce, Rusça

Yayımlar

Hobiler

Tenis, Seyahat, Bilgisayar teknolojileri